32.509

III 7788

CHIMIA ANALITICĂ

H. Sanielevici · Fl. Urseanu

ANALIZE DE INTERMEDIARI AROMATICI ŞI DE COLORANŢI ORGANICI

III 7788

Editura Tehnică

Hipolit Sanielevici **Florian Urseanu**

Analize de intermediari aromatici și de coloranți organici

In this book are described the analyses of aromatic intermediates and of organic dyes.

The first chapter presents the preparations of the most usual indicatory papers of pH and of some titration solutions.

The second chapter includes the analyses of the aromatic intermediates: sulphonic acids without the amino groups in molecule, naphtolsulphonic acids, anthraquinonesulphonic acids, halogenoderivatives, nitrosoderivatives, nitroderivatives, aminoderivatives, hydroxyderivatives etc.

The third chapter describes the analyses of organic dyes: the estimation of the dyes by quantitative determination of their concentration (for azoic dyes, anthraquinone dyes and sulphur dyes) colorimetric and photocolorimetric methods for determination of concentrations, experimental dying, identification of dyes, structure determination of dyes.

Chapter fourth contains the chromatographic methods for the decelation of some aromatic intermediates (amino and hydroxyderivatives) and dyes, specific eluents for the different dye-classes etc.

The present work amis at convering part of the lack of information in our specialized literature in the field of analyses of aromatic intermediates and of organic dyes and is useful in all chemical laboratories being addressed to chemical engineers, chemical workers, researchers from the research institutes and dyestuff factories, teachers of chemistry and students working in the departaments of organic technology of chemical institutes.

Dans le présent ouvrage on décrit des analyses d'intermédiaires aromatiques et de colorants organiques.

Le I-er chapitre présente la manière dont on prépare les plus usuels papiers indicateurs de pH et certaines solutions pour titrages.

Le II-e chapitre comprend des analyses d'intermédiaires aromatiques: acides sulfoniques sans groupements amino dans la molécule, acides naphtolsulfoniques, acides anthraquinonsulfoniques, dérivés halogenés, nitrés, nitrosés, aminés et hydroxylés.

Le III-a chapitre renferme des analyses de colorants organiques: évaluations des colorants par détermination quantitative de la concentration (pour les colorants azoiques, anthraquiniques, au soufre), détermination de concentration par des méthodes colorimétriques, teinture expérimentale, identification des colorants, détermination de la structure chimique des colorants.

Le IV-e chapitre comprend des méthodes chromatographiques pour deceler certains intermédiaires aromatiques (dérivés aminés et hydroxylés) et des colorants, éluants spécifiques de diverses classes de colorants etc.

Le présent manuel a pour but de combler, même partiellement, l'absence de tels ouvrages dans la littérature de spécialité dans le domaine de l'analyse d'intermédiaires aromatiques et de colorants organiques. Il est utile dans tous les laboratoires de chimie et il s'adresse aux ingénieurs chimistes, aux chercheurs travaillant dans les instituts de recherches et dans les fabriques de colorants, aux professeurs de chimie et aux étudiants en technologie organiques des facultes de chimie.

27300
BIBL

PREFAȚA

Tehnologia obținerii prin sinteză a intermediarilor aromatici și a colranților organici, de la materia primă și pînă la produsul finit, impune un control analitic riguros al tuturor substanțelor care intervin în fiecare din etapele procesului de fabricație, atît pentru atingerea unor randamente optime, cît și pentru realizarea de compuși cu calități superioare, determinate de puritatea acestora. Aceste probleme sînt de o deosebită importanță în contextul dezvoltării actuale a industriei chimice în țara noastră, a producției de sinteză fină și de mic tonaj bazată pe forțe proprii, prin activitatea de cercetare care se desfășoară în laboratoarele institutelor de cercetare, uzinale și cele de la facultățile cu profil chimic.

In lucrarea de față sînt prezentate o serie de metode de analiză cantitativă pentru unii intermediari aromatici și coloranți organici întîlniți curent de către cei ce lucrează în domeniul tehnologiei organice de sinteză.

Metodele de analiză descrise, specifice pentru anumiți compuși, pot fi aplicate și în cazul altor produse asemănătoare sau pot servi ca model pentru elaborarea unor noi metode pentru determinarea cantitativă a acestora. În unele cazuri sînt redate principial metode generale de lucru, pe baza cărora se pot efectua determinări cantitative la anumite categorii de compuși aromatici

Sînt descrise de asemenea și unele posibilități de decelare cromatografică pentru o serie de amino și hidroxiderivați aromatici, precum și pentru diverse categorii de coloranți.

Lucrarea vine să completeze cele două volume apărute sub titlul „Sinteze de intermediari aromatici" și cele trei volume în curs de apariție „Sinteze de coloranți organici" ale aceluiași autori.

Prin conținutul ei, această lucrare constituie un ghid folositor pentru cei ce lucrează în domeniul de specialitate respectiv și în intenția autorilor a stat la bază ideea de a sprijini activitatea de cercetare în țara noastră, pentru găsirea unor soluții eficiente și rapide de sinteză a unor produse necesare în special în domeniul coloranților.

AUTORII

CUPRINS

Prefață

1. Prepararea hîrtiilor indicatoare uzuale și a unor soluții pentru titrări

1.1 Prepararea hîrtiilor indicatoare de *p*H 13
1.2 Prepararea hîrtiei iodamidonate 15
1.3 Prepararea soluției de nitrit de sodiu 1 n 15
1.4 Prepararea soluției de amidon 0,5% 16
1.5 Prepararea soluției de iod 0,1 n 16
1.6 Prepararea soluției de tiosulfat de sodiu 0,1 n 16
1.7 Prepararea soluției de bromură-bromat de potasiu 0,5 n 17
1.8 Prepararea soluției de iodat de potasiu 0,6 n.. 17
1.9 Prepararea soluției de permanganat de potasiu 0,1 n 18
1.10 Prepararea soluției de sulfocianură de amoniu 0,1 n 21
1.11 Prepararea soluției de azotat de argint 0,1 n 22
1.12 Prepararea soluției 0,25 n de clorhidrat de anilină și a soluției 0,1 n de sare de diazoniu a anilinei 24
1.13 Prepararea soluției 0,25 n de clorhidrat de 4-toluidină și a soluției 0,1 n de sare diazoniu a 4-toluidinei 25
1.14 Prepararea soluției 0,2 n de clorhidrat de 4-nitroanilină și a soluției 0,1 n de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei 25

2. Analize de intermediari aromatici

2.1. Determinarea cantitativă a acizilor arilsulfonici fără grupe amino în moleculă . . 27
2.1.1 Determinarea cantitativă a unor acizi naftalinsulfonici: Acid naftalin-2-sulfonic, ca sare cu fenilhidrazina (p. 27); Acid naftalin-1-sulfonic din sulfomasă, ca sare cu 2-amino-4-nitroanisolul (p. 28); Acizi mono și disulfonici, existenți în masa de la sulfonarea naftalinei pentru obținerea acidului naftalin-2-sulfonic (p. 29); Acid naftalin-2,6-disulfonic și acid naftalin-2,7-disulfonic, existenți în masa de la sulfonarea naftalinei pentru obținerea acestora (31); Acid naftalin-1,5-disulfonic, existent în masa de la sulfonarea naftalinei pentru obținerea acestuia (p. 33)
2.1.2. Determinarea cantitativă a unor acizi 2-naftolsulfonici: Sarea R în sarea Schäffer (p. 34); Sarea Schäffer în sarea R (p. 35); Analiza cantitativă a unui amestec care conține în afară de acidul 2-naftol-1-sulfonic (acidul hidroxi-Tobias), ca produs principal, acidul 2-naftol-6-sulfonic (acidul Schäffer) și acidul 2-naftol-8-sulfonic (acidul croceic)- toți ca săruri de sodiu (p. 36). Analiza cantitativă a unui amestec care conține în afară de acidul 2-naftol-6,8-disulfonic (acidul G), ca produs principal, acidul 2-naftol-3,6-disulfonic (acidul R) și acidul 2-naftol-6-sulfonic (acidul Schäffer)-toți ca săruri alcaline (de potasiu și respectiv de sodiu) (p. 37).
2.1.3 Determinarea cantitativă a unor acizi antrachinonsulfonici: Acid antrachinon-1-sulfonic (sare de potasiu) (p. 39); Acid antrachinon-2-sulfonic (sare de sodiu) (p. 41); Acid antrachinon-1,5-disulfonic (sare disodică) (p. 44).
2.2 Determinarea cantitativă a arilhalogenoderivaților 46
2.2.1 Determinarea cantitativă a halogenului prin metoda arderii substanței organice în atmosferă de oxigen 46
2.2.2 Determinarea cantitativă a halogenului din substanțele organice după metoda Stepanov 46
2.2.3 Determinarea cantitativă a halogenului din substanțele organice după metoda Baubigny-Chavanne 47
2.2.4 Analiza clorbenzenului tehnic 49

2.2.5 Analiza 4-clor-1,3-dinitrobentzenului tehnic 51
2.2.6 Determinarea cantitativă a clorului din catena alifatică a compușilor aromatici după după metoda Schulze 52
2.3 Determnarea cantitativă a arilnitrozoderivaților 52
2.3.1 Determinarea cantitativă a 4-nitrozofenolului 52
2.3.2 Determinarea cantitativă a 1-nitrozo-2-naftolului 54
2.4 Determinarea cantitativă a arilnitroderivaților 55
2.4.1 Determinarea cantitativă a nitroderivaților aromatici prin reducere cu pulbere de zinc în mediu acid, urmată de diazotarea aminei formate 56
2.4.2 Determinarea cantitativă a nitroderivaților aromatici prin reducere în mediu acid cu săruri de titan trivalent, de vanadiu bivalent sau de crom bivalent 56
2.4.3 Determinarea cantitativă a nitrobenzenului 62
2.4.4 Determinarea cantitativă a 2-clornitrobenzenului 63
2.4.5 Determinarea cantitativă a 2-nitroanisolului 64
2.4.6 Determinarea cantitativă a acidului 3-nitrobenzensulfonic (sare de sodiu) 64
2.4.7 Determinarea cantitativă a azoxibenzenului 65
2.4.8. Determinarea cantitativă a amestecului de 1,5 și 1,8-dinitroantrachinonă 66
2.4.9 Determinarea cantitativă a acidului azotic cu nitrometrul Lunge 66
2.5 Determinarea solubilității diverselor substanțe tehnice, criteriu de puritate al acestora 68
2.5.1 Generalități 68
2.5.2 Exemple practice de determinare a solubilității unor substanțe tehnice: 2-Amino-4-nitrofenol tehnic(p. 70); 2,6-Diclor-4-nitroanilină tehnică (p. 70); Sare monopotasică a acidului 1-amino-8-naftol-2,4-disulfonic (acidul Chicago SS) — produs tehnic (p.71); Acid N-fenil-7-amino-1-naftol-3-sulfonic (acidul N-fenil-gama)-produs tehnic (p.71); Diazoderivatul sării monosodice a acidului 2-naftilamino-4,8-disulfonic (acidul C)-produs tehnic (p. 72); Sare monopotasică a acidului 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic (acidul H) — produs tehnic (p. 72).
2.6 Determinarea cantitativă a aminoderivaților și hidroxiderivaților aromatici . . . 73
2.6.1 Determinarea cantitativă a aminelor aromatice primare prin reacția de diazotare: Anilină (p. 77); 2-Toluidină și conținutul de 4-toluidină (produs secundar) (p. 78); 4-Nitroanilină (p. 80); 4-Amino-3-nitrotoluen (p. 81); 2-Amino-4-nitroanisol (p. 81); 1,4-Fenilendiamină (p.81); Acid sulfanilic (p.82); Acid metanilic (p.82); Acid 2,5-diaminobenzensulfonic (p.83); Acid antranilic (p.83); 1-Naftilamină (p.83); Acid naftionic (sare de sodiu) (p.84); Acid 1-amino-8-naftol-4-sulfonic (Acid Chicago S) (p.85); Acid 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic (Acid H) (p.85); 1-Aminoantrachinonă (p.86); 2-Aminoantrachinonă (p.86); Acid 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonic (Acid bromaminic) (p.86).
2.6.2 Determinarea cantitativă a unor aminoderivați și hidroxiderivați aromatici prin cuplare azoică (p.87): Acid 2,4-diaminobenzensulfonic (p.93); Acid N-fenil-1-naftilamino-8-sulfonic (Acid N-fenil Peri) (p.93); Acid 7-amino-1-naftol-3-sulfonic (Acid gama) (p.94); Acid 1-amino-8-naftol-4-sulfonic (Acid Chicago S (p. 95); 2-Naftol (p. 95); Determinarea cantitativă a unui amestec de 1-naftol și 2-naftol (p. 96); Acid 1-naftol-5-sulfonic (acid azurinic) (p.97); Acid 6-amino-1-naftol-3-sulfonic (Acid I) (p. 98); N,N'-di-(1-hidroxi-3-sulfo-6-naftil)uree (Acid carbonil I, acid ecarlat) (p. 99).
2.6.3 Determinarea cantitativă a unor aminoderivați și hidroxiderivați aromatici prin nitrozare (p. 100): N-Metilanilină (p.101); Difenilamină (p.101); Rezorcină (p.102); 1-Fenil-3-metil-5-pirazolonă (p. 102); Acetoacetanilidă (p. 103).
2.6.4. Determinarea cantitativă a unor aminoderivați și hidroxiderivați aromatici prin bromurare (p. 103): Anilină (p.105); Fenol (p.106).
2.6.5 Determinarea cantitativă a unor aminoderivați și hidroxiderivați aromatici prin iodurare (p.106): Acid 2-naftilamino-5-sulfonic (p.107); Acid 2-naftilamino-5,7-disulfonic (Acid amino I) (p.108); Fenilhidrazină (p.109); Fenol (p.109); Hidrochinonă (p.110); 2-Naftol (p.111); 1-Fenil-3-metil-5-pirazolonă (p.111).
2.6.6 Analize complexe ale unor amino și hidroxiderivați aromatici: (p.112) Amine aromatice primare, secundare și terțiare existente în amestec (p.112); 1,3-Fenilendiamină (1,3-Diaminobenzen) (p. 115); 1,4-Fenilendiamină (1,4-Diaminobenzen) (p. 118); 4-Aminoacetanilidă (N-Acetil-1,4-fenilendiamină) (p.119); Benzidină (p.120); Acid metanilic, precum și acizii ortanilic și sulfanilic existenți ca impurități în produsul tehnic (p.121); Acid 1-naftilamino-6-sulfonic (acid Clève 1,6) și acid 1-naftilamino-7-sulfonic (acid Clève 1,7) (p.123); Acid 2-naftilamino-1-sulfonic (Acid amino-To-

bias) (p.126); Acid 2-naftilamino-5,7-disulfonic (Acid amino I) (p.129); Acid 1-naftilamino-3, 6, 8-trisulfonic (Acid T) (p.134); Acid 4,4'-diaminodifenilamino-2-sulfonic (Acid FC) (p.136); N,N'-di-(1-hidroxi-3-sulfo-6-naftil)uree (Acid carbonil I, Acid ecarlat) (p.136); Rezorcină și fenol conținut ca impuritate în produsul tehnic p.138); Acid 1-naftol-4-sulfonic (acidul Nevile-Winther) și acidul 1-naftilamino-4-sulfonic (acidul naftionic) conținut ca impuritate în produsul tehnic (p. 140); Acid 1-naftol-3,6,8-trisulfonic (p.142); Acid 1,8-dihidroxinaftalin-3,6-disulfonic (Acid cromotropic) (p.144); Acid 7-amino-1-naftol-3-sulfonic (Acid gama) (p.146); Acid 6-amino-1-naftol-3-sulfonic (Acid I) (p.148); Acid 2-hidroxi-3-naftoic (Acid BON) (p.149); Naftol AS (Azonaftol A) (p.151); 2-Aminoantrachinonă (p.153).

2.7 Analize diverse 154
2.7.1 Determinarea cantitativă a clorurii de benzoil 154
2.7.2 Determinarea cantitativă a benzaldehidei 156
2.7.3 Determinarea cantitativă a acidului salicilic 156
2.7.4. Determinarea cantitativă a anhidridei ftalice 157
2.7.5. Determinarea cantitativă a anhidridei acetice 159
2.7.6 Determinarea cantitativă a acidului oxalic 161
2.7.7 Determinarea cantitativă a sulfatului acid de hidrazină 161
2.7.8. Determinarea cantitativă a carbonatului acid de aminoguanidină 164
2.7.9 Determinarea concentrației soluției de cianamidă liberă 165

3. **Analize de coloranți organici**

3.1 Generalități 167
3.2 Evaluarea coloranților. 169
3.2.1 Determinarea cantitativă a concentrației coloranților azoici prin reducere (p. 170); Conținutul de metal în coloranții azoici metalcomplecși (p. 176); Coloranți cu structură chinoidică (p. 179); Coloranți acizi sau bazici (p. 179); Coloranți de sulf (p. 180); Colorant pur în coloranții de cadă tehnici (p. 185).
3.2.2 Determinarea concentrației coloranților prin metode colorimetrice și fotocolorimetrice Estimarea concentrației coloranților prin metoda colorimetrică (p.186); Determinarea concentrației coloranților prin metoda fotocolorimetrică (p.192). . . . . .
3.2.3 Aplicarea experimentală pe diverse materiale a coloranților (Vopsirea experimentală) 197
3.3 Identificarea coloranților 200
3.3.1 Determinarea clasei tinctoriale din care face parte un colorant (p.200): Coloranți solubili în apă (p. 201); Coloranți insolubili în apă (p. 204).
3.3.2 Determinarea clasei chimice căreia îi aparține un colorant 205
3.4 Determinarea structurii chimice a coloranților 213
3.4.1 Indicații privind purificarea unor coloranți, în vederea determinării structurii chimice a acestora 215
3.4.2 Metode utilizate pentru determinarea structurii chimice a coloranților (p. 217): Degradări chimice de coloranți în vederea determinării structurii acestora (p.220); Metode spectroscopice utilizate la determinarea structurii chimice a coloranților (p.234)

4. **Analiza cromatografică**

4.1. Generalități 239
4.1.1 Cromatografia pe coloană 240
4.1.2 Cromatografia pe hîrtie 241
4.1.3 Cromatografia pe strat subțire 244
4.2 Analize cromatografice de intermediari aromatici 244
4.2.1 Identificarea cromatografică a unor acizi 2-naftolsulfonici 244
4.2.2 Identificarea cromatografică a unor acizi naftilaminosulfonici 246
4.2.3 Identificarea cromatografică a unor intermediari antrachinonici 246
4.2.4. Identificarea cromatografică a acizilor 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic, 4,4'-diaminodibenzil-2,2'-disulfonic și 4-aminotoluen-2-sulfonic 249
4.2.5 Identificarea cromatografică a unor amine aromatice primare 249
4.2.6 Identificarea cromatografică a unor aminoantrachinone 249
4.3 Analize cromatografice de coloranți organici 252

4.3.1 Eluenți pentru cromatografierea pe hîrtie a coloranților solubili în apă 253
4.3.2 Eluenți pentru cromatografierea pe hîrtie a coloranților acizi 253
4.3.3 Eluenți pentru cromatografierea pe strat subțire a coloranților acizi 254
4.3.4 Eluenți pentru cromatografierea pe hîrtie a coloranților direcți 254
4.3.5 Eluenți pentru cromatografierea pe strat subțire a coloranților direcți 255
4.3.6 Eluenți pentru cromatografierea pe strat subțire a coloranților cationici 255
4.3.7 Eluenți pentru cromatografierea pe hîrtie a coloranților reactivi 256
4.3.8 Eluenți pentru cromatografierea pe strat subțire a coloranților reactivi 256
4.3.9 Eluenți pentru cromatografierea pe strat subțire a coloranților metalcomplecși 1: 2, fără grupe solubilizante (sulfonice) în moleculă 256
4.3.10 Eluenți pentru cromatografierea pe strat subțire a pigmenților 257
4.3.11 Eluenți pentru cromatografierea pe hîrtie a coloranților de dispersie 257
4.3.12 Eluenți pentru cromatografierea pe strat subțire a coloranților de dispersie . . . 258
4.3.13 Cromatografierea pe hîrtie a coloranților de cadă 258
Bibliografie 260
Anexa I. Compoziții de straturi adsorbante și eluenți pentru cromatografierea pe strat subțire a diverselor tipuri de coloranți 261

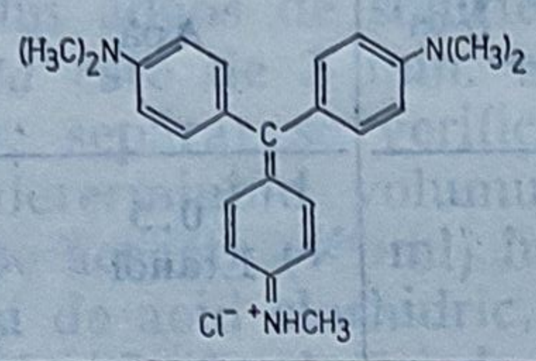
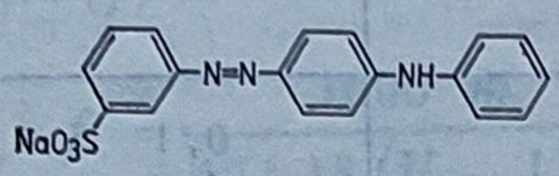
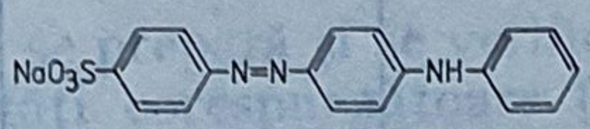
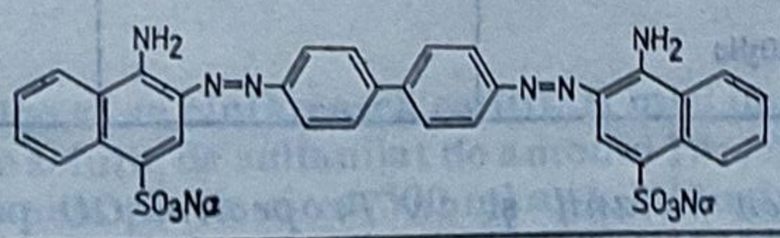
1. Prepararea hîrtiilor indicatoare uzuale și a unor soluții pentru titrări

1.1. PREPARAREA HÎRTIILOR INDICATOARE DE *p*H

Hîrtiile indicatoare de *p*H se prepară prin impregnarea hîrtiei de filtru cu soluții[1)] de diverse substanțe a căror culoare este dependentă de *p*H-ul mediului cu care vin în contact; final, după impregnare, hîrtiile se usucă, se taie în fîșii subțiri (5—10 mm/30—50 mm) și se păstrează de obicei în borcane de culoare închisă. In tabelul 1.1. sînt arătate substanțele indicatoare uzuale, soluțiile din care se face impregnarea hîrtiilor de filtru cu acestea, intervalul de viraj și variația de culoare care se produce la modificarea *p*H-ului.

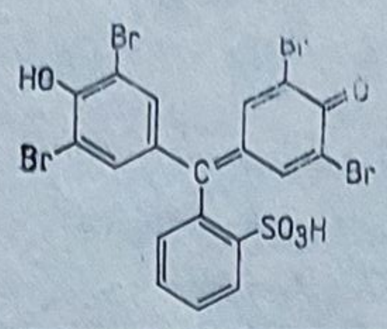
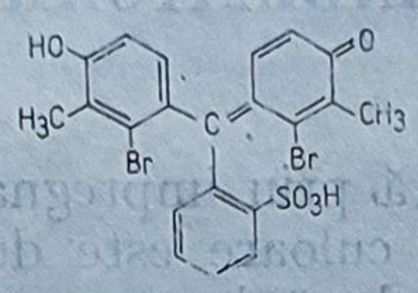
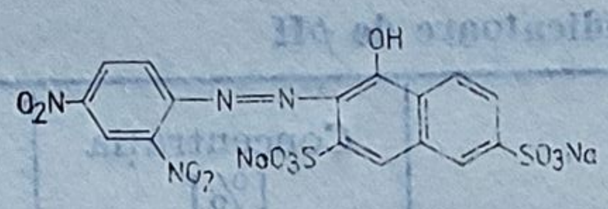
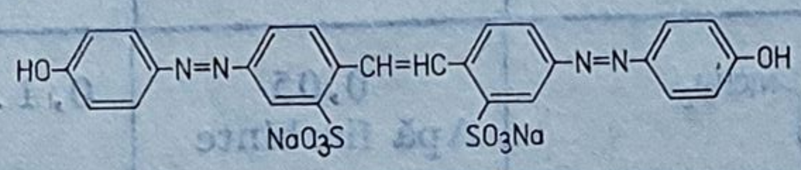
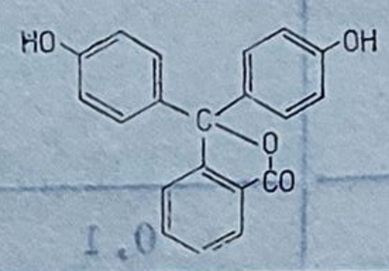
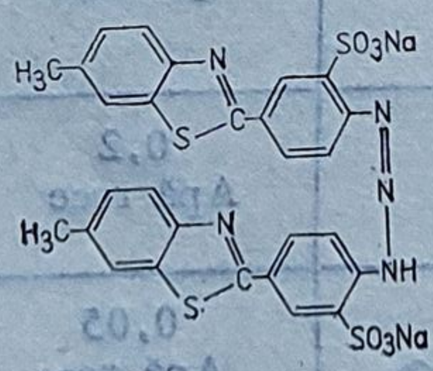
Tabelul 1.1.

Substanțe indicatoare de *p*H

Nr. crt.	Denumirea substanței (hîrtiei indicatoare)	Structura	Concentrația [%] Solventul	Intervalul de viraj [*p*H]	Variația de culoare
1	Metilviolet		0,05 Apă fierbinte	0,1 . . . 1,4	Galbenă→ →Violetă
2	Galben metanil		0,1 Apă rece	0,3 . . .2,4	Violetă → → Galbenă
3	Tropeolină 00		0,2 Apă rece	0,75 . . .2,5	Brună vișinie → →Galbenă
4	Roșu Congo		0,05 Apă rece	2,5 . . .4	Albastră→ → Roșie

[1)] La prepararea diverselor soluții apoase necesare în analizele tehnice se utilizează întotdeauna apă distilată.

(Tabelul 1.1 continuare)

Nr. crt.	Denumirea substanței (hîrtiei indicatoare	Structura	Concentrația [%] Solvcntul	Intervalul de viraj [pH]	Variatia de culoare
5	Albastru de bromfenol		0,1 Soluție rece CH_3OH : : H_2O=1:1 (în părți)	3...5	Galbenă→ →Albastră
6	Purpura de bromcrezol		0,1 Soluție rece CH_3OH : : H_2O=9:1 (în părți)	5...7	Galbenă → → Violetă
7	Turnesol (Azolitmin)	Colorant natural	≈ 1 Apă la fierbere, decantare, acidulare cu soluție diluată de H_2SO_4 pt. hîrtia roșie	6...8	Roșie → Albastră→
8	Hîrtie „Delta”		0,02 Apă	5,6...7,8	Galbenă verzuie→ →Albastră
9	Galben briliant		0,1 Apă	6,8...8,5	Galbenă→ →Roșie
10	Fenolfta-leină		0,5 Etanol	9...10,2	Albă → →Roșie
11	Galben Tiazol		0,1 Apă	11,6...13,6	Galbenă → →Roșie

Notă. Hîrtiile impregnate cu *Galben metanil* și cu *Tropeolină OO* pot servi și drept indicatori pentru acidul azotos în mediu apos de acid mineral puternic (HCI, H_2SO_4), avînd însă o sensibilitate mai mică față de cea a *hîrtiei iodamidonate*; culoarea acestora (violetă și respectiv brună-vișinie în mediu puternic acid) virează în galbenă în aceste condiții, datorită transformărilor în N-nitrozoderivați sub acțiunea acidului azotos.

1.2. PREPARAREA HÎRTIEI IODAMIDONATE

Aceasta servește ca indicator al prezenței oxidanților (acid azotos, clor, brom etc.) într-un amestec de reacție, care o colorează în albastru-violet. Pentru prepararea *hîrtiei iodamidonate* se ampastează 10 g amidon solubil cu o cantitate mică de apă rece, iar suspensia obținută se introduce, sub agitare, în 1000 ml apă adusă la fierbere. Se continuă încălzirea la fierbere încă 10—15 min, apoi se răcește soluția la 25° și se adaugă o soluție formată din 2 g KJ (p.a.) în 20 ml apă. Cu soluția astfel obținută se impregnează hîrtii de filtru de calitate foarte bună, după care acestea se usucă în atmosferă curată, se taie în fîșii subțiri (5—10 mm/30—50 mm) și se păstrează în borcane de culoare închisă. O *hîrtie iodamidonată* de calitate bună nu trebuie să se albăstrească prin atingere cu o picătură de HCl 3—4%.

1.3. PREPARAREA SOLUȚIEI DE NITRIT DE SODIU 1N

O cantitate de 69—70 g $NaNO_2$ (p.a.) se dizolvă în circa 500 ml apă, apoi soluția obținută se completează cu apă pînă la semn într-un balon cotat de 1 litru, la 20°. Factorul de corecție (f) al concentrației soluției de $NaNO_2$ astfel preparată se determină diazotînd o cantitate cunoscută de acid sulfanilic pur. Pentru aceasta se introduce o cantitate de 4—4,5 g acid sulfanilic pur (M = = 173,18), cîntărită exact (m), în 200—250 ml apă, adăugînd soluție de NH_3 sau de NaOH pentru formarea sării solubile (sulfanilat de amoniu sau de sodiu). Soluția obținută se diluează cu apă pînă la volumul de aproximativ 800 ml, se acidulează cu soluție HCl 36% (control cu *hîrtie roșu Congo*), apoi se mai introduc încă 10 ml soluție HCl 36% și agitînd cu o baghetă se adaugă dintr-o biuretă, la 20°, soluție de $NaNO_2$ (preparată ca mai sus) pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*. Intervalul de timp între momentul ultimului adaos de soluție $NaNO_2$ și cel al efectuării probei pe *hîrtia iodamidonată* este de 2 min. Se notează volumul soluției de $NaNO_2$ consumat (V ml); separat se verifică sensibilitatea *hîrtiei iodamidonate* cu care s-a lucrat, determinînd volumul soluției de $NaNO_2$ necesar apariției reacției pozitive pe aceasta (V' ml) într-o *probă oarbă*, care conține aceleași cantități de apă și de acid clorhidric, dar care este lipsită de acid sulfanilic. Factorul de corecție (f) al soluției de $NaNO_2$ 1n se calculează cu relația:

$$f = \frac{1000\ m}{173{,}18\ (V - V')} = 5{,}744\ \frac{m}{V - V'}$$

În același fel se prepară și se verifică și soluțiile de $NaNO_2$ 0,1 n și 0,5 n, lucrînd cu cantități corespunzătoare (mai mici) de $NaNO_2$ și de acid sulfanilic pur.

Notă. În loc să se cîntărească cantități mici de acid sulfanilic se pot lua însă volume exact măsurate dintr-o soluție de sulfanilat de amoniu 1n, preparată prin introducerea a exact 173, 18 g (1 mol) acid sulfanilic pur în circa 500 ml apă, adăugînd soluție de NH_3 25% (circa 80 ml) pentru formarea sulfanilatului de amoniu solubil și aducere cu apă pînă la semn într-un balon cotat de 1 l, la 20°.

1.4. PREPARAREA SOLUȚIEI DE AMIDON 0,5 %

Se face o suspensie din 5 g amidon într-o cantitate mică de apă și se introduce în 1 l apă care fierbe, apoi se continuă fierberea amestecului pînă cînd rezultă o soluție clară, după care aceasta se răcește la 20° și se filtrează. Lichidul filtrat se păstrează în sticluțe de 50—100 ml, pentru a fi utilizat rapid întregul conținut al acestora, evitîndu-se prin aceasta prinderea de mucegai, din cauza germenilor ce pătrund odată cu deschiderea dopului sticluței. Pentru împiedicarea formării de mucegai se adaugă solutiei de amidon cîteva picături de soluție KJ 5% și se alcalinizează slab amestecul sau se adaugă 10 mg HgJ_2/litru soluție de amidon preparată.

1.5. PREPARAREA SOLUȚIEI DE IOD 0,1 N

Deoarece iodul este greu solubil în apă, iar o asemenea soluție nu este stabilă, se dizolvă iod într-o soluție apoasăde KJ, cantitatea de KJ trebuind să fie de două ori mai mare decît cea deiod; are loc următoarea reacție(endotermă)

$$J_2 + KJ \rightarrow K[J_3],$$

combinația $K[J_3]$ fiind ușor solubilă în apă.

Pentru prepararea unei astfel de soluții de iod cu titru cunoscut se lucrează cu iod pur, obținut prin sublimarea repetată a iodului brut (2—3 sublimări). Se cîntărește într-un tubușor de cîntărire cu dop șlefuit cantitatea de iod necesară (12,690 g pentru 1 l soluție 0,1 n) și se introduce într-o soluție care conține 25 g KJ, după care soluția rezultată se aduce cantitativ într-un balon cotat de 1 l prin spălare cu apă, se agită cîteva minute, se răcește la 20° și se aduce cu apă la semn.

1.6. PREPARAREA SOLUȚIEI DE TIOSULFAT DE SODIU 0,1 N

Se dizolvă 24,817 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (p.a.) în aproximativ 500 ml apă încălzită la fierbere și răcită (pentru eliminarea oxigenului și a bioxidului de carbon), se adaugă pentru conservare 0,2 g Na_2CO_3 sau 10 mg HgJ_2 și se completează soluția la 20° cu apă pînă la semn într-un balon cotat de 1 litru[1]. Factorul de corecție (f) al concentrației soluției astfel preparate se stabilește după 2—3 zile de repaus, prin titrarea cu aceasta a unui volum cunoscut de soluție de iod 0,1 n, slab acidulată cu soluție de HCl, avînd loc reacția:

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 \rightarrow 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

[1] Dacă la soluția respectivă se adaugă și alcool amilic, astfel încît acesta să reprezinte circa 1%, stabilitatea amestecului este de lungă durată.

Exemplu. Un volum de 50 ml soluție de iod 0,1 n se diluează cu 30 ml apă, se acidulează cu cîteva picături de soluție concentrată de HCl, apoi soluția brună se titrează cu soluția de tiosulfat de sodiu, preparată ca mai sus, pînă ce coloraţia amestecului devine slab gălbuie. Se adaugă apoi 5 ml soluție amidon 0,5 %, cînd apare o coloraţie albastră şi se continuă titrarea cu soluție de tiosulfat de sodiu (se mai adaugă doar cîteva picături din aceasta pînă la decolorarea amestecului). Dacă volumul total al soluției de tiosulfat de sodiu 0,1 n consumat este de V ml, atunci factorul de corecție (f) al concentrației acesteia va fi: $f = 50/V$.

1.7. PREPARAREA SOLUȚIEI DE BROMURĂ-BROMAT DE POTASIU 0,5 N

Pe baza reacției ce are loc între bromură şi bromat de potasiu în mediu de acid clorhidric

$$5KBr + KBrO_3 + 6HCl \rightarrow 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O,$$

rezultă că echivalentul bromatului de potasiu $E_{KBrO_3} = M_{KBrO_3}/6$. Un litru de soluție apoasă 0,5 n de bromură-bromat de potasiu va trebui deci să conțină $M_{KBrO_3}/6 \cdot 2 = 13{,}917$ g $KBrO_3$ ($M_{KBrO_3} = 167$), însă bromura de potasiu se adaugă în exces față de cantitatea teoretic corespunzătoare ($5M_{KBr}/6 \cdot 2 = 49{,}584$ g; $M_{KBr} = 119$). În consecință, într-un balon cotat de 1 l se dizolvă 13,92 g $KBrO_3$ şi 60 g (0,504 moli) KBr în 500 ml apă, apoi se completează balonul cu apă pînă la semn. Factorul de corecție al concentrației soluției astfel preparată se stabileşte iodometric. Pentru aceasta se iau 50 ml din soluția de bromură-bromat de potasiu şi se completează cu apă, la 20^0, pînă la semn într-un balon cotat de 250 ml. Se iau apoi 25 ml din soluția nou preparată, se adaugă 2 g KJ (cristale), se agită pentru dizolvarea acestora, după care se adaugă 22,8 g (20 ml) soluție H_2SO_4 20%, se astupă imediat balonul, se menține 5 min la întuneric şi se titrează iodul cu soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 n în prezență de soluție de amidon 0,5% (2—3 ml) pînă la dispariția coloraţiei albastre. Dacă consumul total al soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n este de V ml, iar f' este factorul de corecție al concentrației acesteia, atunci factorul de corecție (f) al concentrației soluției de bromură-bromat de potasiu 0,5 n va fi: $f = V \cdot f'/25$.

1.8. PREPARAREA SOLUȚIEI DE IODAT DE POTASIU 0,6 N

O cantitate de 21,4 g (0,1 moli) KJO_3 p.a. se introduce cantitativ într-un balon cotat de 1 litru şi se dizolvă în apă distilată, fiartă şi răcită; se completează apoi balonul cu apă pînă la semn. Pentru stabilirea factorului de corecție al concentrației soluției (f) se iau 50 ml din aceasta şi se introduc într-un flacon de 300 ml, cu dop rodat, se adaugă 50 ml apă distilată, fiartă şi răcită, 30 ml soluție H_2SO_4 5 n şi 5 g KJ. Amestecul se menține 5 min în repaus la întuneric, după care se titrează iodul rezultat, cu soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 n pînă la o coloraţie slab gălbuie, se adaugă 2 ml soluție de amidon 0,5% şi se con-

tinuă titrarea pînă la dispariția colorației albastre

$$5KJ + KJO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3J_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaJ + Na_2S_4O_6 \text{ (la } p\text{H neutru sau slab acid)}$$

Notă. Pe baza reacției dintre iodură și iodat de potasiu în mediu de acid sulfuric rezultă echivalentul iodatului de potasiu: $E_{KJO3} = M_{KIO3}/6$. Soluția de KIO_3 0,6 n este deci și 0,1 m.

Factorul de corecție (f) al concentrației soluției de KJO_3 0,6 n (0,1 m) se calculează cu relația:

$$f = \frac{V \cdot f'}{6.50},$$

în care V este volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat; f' — factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$.

1.9. PREPARAREA SOLUȚIEI DE PERMANGANAT DE POTASIU 0,1 N

Permanganatul de potasiu ($KMnO_4$; $M = 158,04$) acționează drept agent oxidant în soluție apoasă acidă, neutră sau alcalină, comportîndu-se diferit în fiecare dintre aceste medii:

— în soluție puternic acidă, capacitatea oxidantă este maximă, rezultînd o sare manganoasă:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

— în soluție foarte slab acidă sau neutră capacitatea oxidantă este mai slabă, formîndu-se bioxid de mangan:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4HO^-$$

— în soluție puternic alcalină capacitatea oxidantă este mult mai slabă, formîndu-se ionul manganat:

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$$

Majoritatea titrărilor oxidante cu permanganat de potasiu se efectuează în soluții puternic acide și în acest caz echivalentul gram al $KMnO_4$ va fi $158,04 : 5 = 31,608$ g; deci o soluție 0,1 n trebuie să conțină 3,1608 g $KMnO_4$ la litru. Deoarece permanganatul de potasiu cel mai pur disponibil mai conține cantități mici de impurități, stabilirea factorului de corecție al concentrației soluției (aproximativ 0,1 n) se face prin titrare cu o substanță etalon reducătoare, stabilă, ușor de obținut și de cîntărit; pentru aceasta se folosește acid oxalic dihidrat $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ($M = 126,08$) sau oxalat disodic $Na_2C_2O_4$ ($M = 134,04$), ambele produse trebuind să fie pure (p.a.), lipsite de urme de cloruri, carbonați etc.

La prepararea și utilizarea soluțiilor de permanganat de potasiu trebuie să se țină seamă de următoarele considerații:

— în timp, are loc descompunerea lentă a $KMnO_4$ cu formare de MnO_2 și degajare de oxigen:

$$2KMnO_4 + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 2KOH + 3/2O_2\uparrow$$

— sînt mai stabile soluțiile apoase neutre de $KMnO_4$, decît cele acide sau alcaline;

— sînt mai stabile soluțiile apoase mai concentrate de $KMnO_4$ decît cele diluate;

— lumina și temperatura mai ridicată favorizează descompunerea soluțiilor de $KMnO_4$, în special a celor mai diluate, de aceea păstrarea lor se face în vase de sticlă de culoare închisă, la temperatura obișnuită (20^0);

— prezența sărurilor manganoase și a impurităților metalice pulverulente accelerează descompunerea soluțiilor de $KMnO_4$;

— impuritățile organice acționează reductiv asupra $KMnO_4$, mai repede sau mai încet, după caz, de aceea vasele de sticlă utilizate trebuie să fie în prealabil tratate cu „amestec oxidant" (soluție sulfocromică) și spălate bine cu apă distilată;

— după un timp mai îndelungat de la ultima utilizare a soluției de $KMnO_4$, se verifică titrul acesteia cu ajutorul substanței etalon reducătoare.

Pentru prepararea unui litru de soluție $KMnO_4$ 0,1 n se cîntăresc circa 3,2 g de permanganat de potasiu disponibil, se dizolvă într-un litru de apă distilată fierbinte și se menține 0,5 h într-o baie cu apă la fierbere pentru oxidarea unor eventuale urme de substanțe organice, apoi se filtrează micile cantități de MnO_2 care se formează, utilizîndu-se un filtru nuce cu frită de sticlă (G3 sau G4) sau un creuzet filtrant (nu prin hîrtie de filtru!); soluția se scurge direct în sticla în care se va păstra[1)].

Stabilirea titrului, respectiv a factorului de corecție al concentrației soluției de permanganat de potasiu 0,1 n. După cum s-a menționat, se pot folosi ca etaloane acidul oxalic dihidrat sau oxalatul disodic. Ionul oxalat acționează în mediu acid ca agent reducător:

$$C_2O_4^{2-} + 2e^- \; 2CO_2$$

Reacția acidului oxalic cu permanganatul de potasiu în prezență de acid sulfuric este următoarea:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O,$$

echivalentul gram al acidului oxalic dihidrat va fi 126,08 :2=63,04g, deci pentru prepararea unui litru de soluție 0,1 n sînt necesare 6,304g actd oxalic dihidrat.

Reacția oxalatului disodic cu permangnatul de potasiu în prezență de acid sulfuric este următoarea:

$$2KMnO_4 + 5Na_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O,$$

echivalentul gram al oxalatului disodic va fi 134,4 :2 = 6,02 g oxalat disodic.

[1)] Atît filtrul cît și sticla în care se păstrează soluția $KMnO_4$ vor fi tratate în prealabil cu soluție sulfocromică și spălate bine cu apă distilată!.

La temperatură joasă fiecare din cele două reacții arătate se desfășoară cu viteză mică și sînt catalizate de ionul Mn^{2-}, de aceea la adăugarea permanganatului de potasiu, la început reacția este lentă (perioadă de incubație), apoi se accelerează pe măsură ce se formează ion manganos; odată cu creșterea temperaturii crește și viteza reacției, micșorîndu-se totodată și perioada de incubație.

La stabilirea titrului, respectiv a factorului de corecție al concentrației soluției de permanganat de potasiu 0,1 n se pot folosi fie cantități mici de substanță etalon, cîntărite exact, fie soluții 0,1 n de substanță etalon din care se ia pentru titrare volumul necesar.

a) *Metoda cu cantități mici de substanță etalon.* Se cîntărește cu precizie de $\pm$ 0,1 mg o cantitate de 0,2 g acid oxalic dihidrat sau de oxalat disodic, apoi se golește cu grijă conținutul fiolei în care s-a efectuat cîntărirea (pentru a nu avea pierdere de substanță prin prăfuire) într-un balon *Erlenmeyer* de 400 ml, după care se cîntărește fiola în care au mai rămas urme de substanță și se calculează prin diferență cantitatea exactă (m) de substanță etalon introdusă în balon. Aceasta se dizolvă prin introducerea a 50 ml apă distilată în balon, apoi se adaugă 15 ml soluție H_2SO_4 4 n (196 g/litru; 17,4%) pur, lipsit de substanțe reducătoare; în cazul în care se introduce mai multă apă în balon, se adaugă în aceeași măsură mai multă soluție de acid sulfuric. Se încălzește soluția din balon la 75—80° și se titrează, sub agitare continuă, cu soluție de $KMnO_4$ (aproximativ 0,1 n) scursă dintr-o biuretă. La început se adaugă o cantitate mică de soluție de $KMnO_4$ și se așteaptă dispariția coloratiei roz (se formează sulfatul manganos), după care titrarea se efectuează mai repede, pînă ce soluția păstrează o coloratie slab roză timp de 3 min; în acest moment soluția de $KMnO_4$ a fost adăugată cu un exces de circa 0,1% față de cantitatea teoretic necesară (același exces va exista și la dozarea diverselor alte substanțe reducătoare cu soluția de $KMnO_4$, deci nu este necesar să se scadă excesul adăugat pentru stabilirea titrului exact al soluției de $KMnO_4$).

Dacă s-au folosit la titrarea celor m g de substanță etalon V ml soluție de $KMnO_4$, titrul acesteia se calculează cu relația:

$$\frac{m}{\text{Echiv.g. substanță etalon}} = \frac{T \cdot V}{\text{Echiv .g. } KMnO_4}$$

— în cazul acidului oxalic: $T = \dfrac{31{,}608\ m}{63{,}04\ V}$

— în cazul oxalatului disodic $T = \dfrac{31{,}608\ m}{67{,}02\ V}$

Factorul de corecție (f) al concentrației soluției de $KMnO_4$ va fi:

$$f = \frac{T}{t},$$

în care t este titrul unei soluții exact 0,1 n de $KMnO_4$ ($t = 0{,}0031608$).

b) *Metoda cu soluție* 0,1 *n de substanță etalon.* Se prepară o soluție 0,1 n de acid oxalic sau de oxalat disodic. Pentru aceasta se cîntărește cu precizie o cantitate de circa 6,3 g acid oxalic dihidrat (m_1) s-au circa 6,7 g oxalat diso-

dic (m_2) și se dizolvă în apă distilată, într-un balon cotat de 1 l, care se completează apoi cu apă pînă la semn. Factorul de corecție (f') al concentrației soluției de substanță etalon va fi:

— pentru soluția de acid oxalic $f' = \frac{m_1}{6{,}304}$;

— pentru soluția de oxalat disodic $f' = \frac{m_2}{6{,}702}$.

Pentru stabilirea factorului (f) concentrației soluției de $KMnO_4$ se iau 50 ml de soluție 0,1 n de substanță etalon, se acidulează cu 15 ml soluție H_2SO_4 4 n, se încălzesc la 75—80° și se titrează cu soluție de $KMnO_4$ (aproximativ 0,1 n), scursă dintr-o biuretă, lucrîndu-se în același fel ca la metoda anterioară. Dacă s-au folosit la titrare V ml soluție de $KMnO_4$, factorul f de corecție al concentrației acesteia se calculează cu relația:

$$f = \frac{50\,f'}{V}$$

Notă. 1) Datorită colorației intense și opacității soluției de $KMnO_4$, aducerea la semnul „zero" al biuretei și citirea volumelor consumate nu se face la tangenta meniscului soluției, ci la marginea de sus a acestuia. 2) Este preferabil să se utilizeze drept substanță etalon mai mult oxalatul disodic decît acidul oxalic dihidrat. Acesta din urmă poate să absoarbă eventuale urme de amoniac din atmosferă, poate să absoarbă apă sau poate să piardă din apa de cristalizare, ceea ce ar conduce la rezultate eronate ale titrării. Pentru siguranța obținerii unui compus exact dihidrat ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), produsul se expune cîtva timp în stare pulverizată, într-un dispozitiv adecvat, la un curent slab de aer care a trecut în prealabil peste un amestec ce conține părți egale de acid oxalic dihidrat și acid oxalic anhidrizat prin încălzire peste 100°. Oxalatul disodic prezintă avantajul că nu cristalizează cu apă; prin încălzire la 230°, înainte de utilizare, este sigur că produsul este complet anhidru. Totodată, oxalatul disodic nu este afectat de bioxidul de carbon și eventual de urmele de amoniac din atmosferă.

1.10. PREPARAREA SOLUȚIEI DE SULFOCIANURĂ DE AMONIU 0,1 N

Sulfocianura (tiocianatul, rodanura) de amoniu este higroscopică și se descompune în cursul procesului de uscare prin încălzire la temperatură mai ridicată; de aceea, se prepară o soluție aproximativ 0,1 n, al cărui factor de corecție al concentrației se stabilește prin titrarea unei soluții de $AgNO_3$ 0,1 n. Produsul utilizat la prepararea soluției de NH_4SCN trebuie să fie lipsit de ioni Cl^- și acest lucru se controlează în felul următor: se dizolvă 0,2 g sulfocianură de amoniu în 25 ml apă distilată, se tratează cu 15 ml soluție H_2SO_4 4 n (pură), apoi se adaugă picătură cu picătură soluție de $KMnO_4$ (pură) pînă ce amestecul capătă o coloratie roșie-brună persistentă (datorită MnO_2 precipitat), după care se încălzește 10—15 min la fierbere pentru eliminarea acidului cianhidric format (se lucrează la nișă!), iar volumul ajunge la 10—15 ml. În continuare, se adaugă perhidrol (are loc degajare de oxigen) pînă ce tot bioxidul de mangan trece în soluție ca sulfat manganos și după răcirea soluției se adaugă 1—2 picături de soluție $AgNO_3$ 0,1 n; trebuie să nu se observe o tulbureală, ci eventual doar o slabă opalescență a amestecului.

Se dizolvă circa 8 g sulfocianură de amoniu (produs tehnic, lipsit de ioni Cl^-; $M_{NH_4SCN} = 76{,}12$) în apă distilată, într-un balon cotat de 1 l,

care se completează apoi cu apă pînă la semn. Stabilirea factorului de corecție (f) al concentrației soluției se face prin titrarea cu aceasta a unei soluții de $AgNO_3$ cu titrul cunoscut, cînd are loc precipitarea sulfocianurii de argint incolore (AgSCN). Sfîrșitul titrării se determină adăugînd la soluția de $AgNO_3$ cîteva picături de soluție de sulfat feric amoniacal; după precipitarea completă a ionilor Ag^+, excesul (mic) de sulfocianură de amoniu reacționează cu sulfatul feric amoniacal și formează sulfocianură ferică, de coloratie roșie-brună;

$$3NH_4SCN + NH_4Fe(SO_4)_2 \rightarrow Fe(SCN)_3 + 2(NH_4)_2SO_4$$

Se iau 25 ml soluție $AgNO_3$ 0,1 n, cu factorul f' de corecție al concentrației, se amestecă cu 20 ml soluție HNO_3 2 n (încălzită în prealabil la fierbere pentru eliminarea urmelor de oxizi de azot)și cu 3 ml soluție saturată la rece de sulfat feric amoniacal ($NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), se diluează cu apă distilată pînă la volumul de 100 ml și se titrează, sub agitare continuă, cu soluție de sulfocianură de amoniu, adăugată picătură cu picătură pînă ce amestecul capătă o coloratie roșie-brună slabă, persistentă (la limită!). Dacă s-au consumat V ml soluție de sulfocianură, factorul de corecție (f) al concentrației acesteia va fi:

$$f = \frac{25\,f'}{V}$$

Notă. În locul soluției de NH_4SCN 0,1 n se poate prepara în mod asemănător o soluție de KSCN 0,1 n ($M = 97,18$).

1.11. PREPARAREA SOLUȚIEI DE AZOTAT DE ARGINT 0,1 *N*

Soluția de $AgNO_3$ 0,1 n se poate prepara utilizînd argint chimic pur (sîrme sau plăcuțe), azotat de argint chimic pur sau azotat de argint de puritate mai scăzută (produs comercial). În ultimul caz, factorul de corecție (f) al concentrației soluției se determină prin titrarea cu acesta a unei soluții de NaCl 0,1 n, preparată din NaCl pură (etalon).

a) *Metoda cu argint chimic pur.* O cantitate de circa 10,787 g (0,1 atg) argint chimic pur, cîntărită exact (m), se introduce într-un pahar (așezat într-o baie cu apă) unde se tratează cu 50 g (41,7 ml) soluție HNO_3 chimic pur.

Se încălzește treptat baia cu apă pînă la fierbere, unde se menține, după dizolvarea argintului (ca azotat), pînă cînd cea mai mare parte din lichid se evaporă, în scopul eliminării complete a oxizilor de azot:

$$3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

Reziduul se dizolvă în apă distilată și se transferă cantitativ, prin spălarea repetată a paharului cu apă distilată, într-un balon cotat de 1 l, care se completează apoi cu apă distilată pînă la semn.

Factorul de corecție (f) al concentrației soluției de $AgNO_3$ 0,1 n va fi:

$$f = \frac{m}{10,787}$$

Notă. Soluția conține și acid azotic liber.

b) *Metoda cu azotat de argint chimic pur*. Azotatul de argint p.a. poate să conțină încă urme de apă și pentru îndepărtarea acesteia se încălzește într-un creuzet pînă la temperatura de topire (208°); topirea se efectuează pînă la maximum 250°, iar produsul obținut se ferește de urme de praf. După răcire se pulverizează reziduul, se cîntărește exact (m_1) din acesta o cantitate de circa 16,987 g (0,1 moli), se dizolvă în apă distilată într-un balon cotat de 1 l, care se completează apoi cu apă distilată pînă la semn.

Factorul de corecție (f) al concentrației soluției de $AgNO_3$ 0,1 n va fi:

$$f = \frac{m_1}{16{,}987}$$

c) *Metoda cu azotat de argint comercial*. Produsul comercial poate fi recristalizat din soluție diluată de acid azotic (10%). După recristalizare (de două ori) și uscare la întuneric, se prepară o soluție aproximativ 0,1 n prin dizolvarea în apă distilată a circa 17 g din produs, într-un balon cotat de 1 l, care se completează apoi cu apă distilată pînă la semn. Factorul de corecție (f) al concentrației soluției astfel preparate se determină prin titrarea cu aceasta a unei soluții NaCl 0,1 n *(Metoda M o h r)*:

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow \downarrow AgCl + NaNO_3$$

Se iau 50 ml soluție NaCl 0,1 n, cu factorul de corecție al concentrației f' și se titrează sub agitare, la temperatura obișnuită (20°), cu soluție de azotat de argint preparată în modul descris mai sus, adăugată picătură cu picătură. Spre sfîrșitul titrării (volumul amestecului ajungînd la circa 90 ml) se adaugă 2 ml soluție K_2CrO_4 5% p.a., ca indicator și se continuă titrarea pînă la apariția unui precipitat roșu-cărămiziu (cromat de argint), care nu dispare prin agitare:

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightarrow \downarrow Ag_2CrO_4 + 2KNO_3$$

În locul unde cade o picătură de $AgNO_3$ se formează puțin cromat de argint, înainte de terminarea titrării clorurii de sodiu, care dispare însă prin agitare datorită formării de clorură de argint în urma reacției cu NaCl:

$$Ag_2CrO_4 + 2NaCl \rightarrow 2AgCl \downarrow + Na_2CrO_4$$

Spre sfîrșitul titrării, cînd în amestec există numai o mică cantitate de ioni Cl^-, această reacție are loc mai încet, astfel încît este necesar să se aștepte un timp ceva mai lung (circa 7 s) pentru dispariția colorației. În momentul în care, după adăugarea unei picături de soluție $AgNO_3$ și trecerea a circa 15 s de așteptare, masa rămîne slab colorată, titrarea se consideră terminată. Dacă s-au consumat V ml soluție de azotat de argint, factorul de corecție (f) al concentrației acesteia va fi:

$$f = \frac{50\ f'}{V}$$

Notă. Astfel de titrări, după *metoda M o h r*, se pot face numai în soluții foarte slab acide, pînă la slab alcaline ($pH = 6{,}5 \ldots 10{,}3$). Concentrația soluției de ioni Cl^- trebuie să fie mai mare de 0,05 n.

Soluția de NaCl 0, 1 n se prepară din clorură de sodiu chimic pură care în prealabil a fost deshidratată la 500—600°; se dizolvă 5,845 g din produsul obținut în 1 l apă distilată.

O clorură de sodiu comercială poate fi purificată prin precipitare din soluție saturată cu soluție concentrată de HCl sau mai bine cu HCl gazos (obținut într-un balon de sticlă cu tub lateral; din NaCl și acid sulfuric concentrat). După precipitarea clorurii de sodiu aceasta se filtrează, se spală de două ori cu cantități mici de apă, se usucă și se deshidratează complet prin încălzire la 500—600°.

Notă. Soluția de $AgNO_3$ 0,1 n trebuie păstrată în sticle de culoare închisă, pentru a o proteja de acțiunea luminii solare.

1.12. PREPARAREA SOLUȚIEI 0,25 N DE CLORHIDRAT DE ANILINĂ ȘI A SOLUȚIEI 0,1 N DE SARE DE DIAZONIU A ANILINEI

Prepararea soluției 0,25 n de clorhidrat de anilină. Se cîntăresc 2,33 g de anilină pură (0,25 moli = 23,282 g) și se amestecă într-un pahar cu o soluție preparată prin amestecarea a 125 ml acid clorhidric 36% cu 300 ml apă. Se trece apoi cantitativ soluția de clorhidrat de anilină într-un balon cotat de 1 l, prin spălarea repetată cu apă a paharului și se completează cu apă, la 20°, pînă la semn. Soluția astfel preparată are aproximativ conncentrația 0,25 n. Pentru stabilirea factorului de corecție (f) al concentrației acesteia se iau cu pipeta 50 ml, se adaugă 100 ml apă, 20 ml soluție KBr 10% și se titrează la 15—20° cu soluție $NaNO_2$ 1 n; control cu *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de zece minute pentru stabilirea sfîrșitului reacției de diazotare. Dacă se consumă V ml soluție $NaNO_2$ 1 n, avînd factorul de corecție al concentrației f', atunci factorul de corecție (f) al concentrației soluției 0,25 n de clorhidrat de analină va fi:

$$f = \frac{V \cdot f'}{50 \cdot 0{,}25}$$

Prepararea soluției 0,1 n de sare de diazoniu a anilinei. Un volum de 100 ml din soluția 0,25 n de clorhidrat de anilină (cu factor de corecție al concentrației f), care conține o cantitate molară de circa șase ori mai mare de HCl, se trece cu pipeta într-un balon cotat de 250 ml, acesta se așează într-o baie cu gheață, apoi la soluția răcită (0—5°) se adaugă sub agitare, dintr-o biuretă, $25{,}2 \cdot f \cdot f'$ ml de soluție $NaNO_2$ 1 n. Amestecul se agită bine și se lasă în baia de răcire încă 0,5 h, ferind balonul de lumină. În continuare, se completează soluția cu apă de 0—2° pînă la semn, agitînd balonul de cîteva ori pentru omogenizare. O picătură din soluția astfel preparată trebuie să formeze o pată albastră, moderat de intensă, pe *hîrtie iodamidonată*. Soluția de sare de diazoniu a anilinei (0,1 n, factorul de corecție al concentrației este tot f) se poate păstra 3 h la rece (în baia cu gheață), într-un loc întunecat.

1.13. PREPARAREA SOLUȚIEI 0,25 N DE CLORHIDRAT DE 4-TOLUIDINĂ ȘI A SOLUȚIEI 0,1 N DE SARE DE DIAZONIUA 4-TOLUIDINEI

Prepararea soluției 0,25 n de clorhidrat de 4-toluidină. Se cîntăresc 26,8 g (circa 0,25 moli; $M_{\text{4-toluidină}} = 107{,}15$) 4-toluidină și se prepară soluția 0,25 n de clorhidrat de 4-toluidină prin amestecare cu 100 ml soluție HCl 36% și apă într-un balon cotat de 1 l, în modul descris anterior la prepararea soluției 0,25 n de clorhidrat de anilină; în același fel se stabilește și factorul de corecție (f) al concentrației, prin titrare cu soluție $NaNO_2$ 1 n (cu factor de corecție al concentrației f').

Prepararea soluției 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei. Se lucrează după metoda expusă anterior la prepararea soluției 0,1 n de clorură de benzendiazoniu, cu deosebirea că după adăugarea soluției de $NaNO_2$ 1 n amestecul se menține 40 de minute la rece (balonul se află așezat într-o baie cu gheață), la întuneric. Soluția 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei astfel preparată (completată cu apă rece pînă la semn în balonul cotat de 250 ml), avînd factorul de corecție al concentrației tot f, se poate păstra 8 h la rece și la întuneric, fiind mai stabilă decît soluția de sare de diazoniu a anilinei.

1.14. PREPARAREA SOLUȚIEI 0,2 N DE CLORHIDRAT DE 4-NITROANILINĂ ȘI A SOLUȚIEI 0,1 N DE SARE DE DIAZONIU A 4-NITROANILINEI

Prepararea soluției 0„2 n de clorhidrat de 4-nitroanilină. O cantitate de 27,7 g 4-nitroanilină pură (0,2 moli = 27,625 g) se dizolvă prin încălzire într-o soluție obținută prin amestecarea a 200 ml acid clorhidric 36% cu 200 ml apă. Soluția de clorhidrat de 4-nitroanilină se trece apoi cantitativ într-un balon cotat de 1 l (prin spălarea cu apă a paharului în care s-a lucrat), se mai adaugă încă 200 ml acid clorhidric 36%, se răcește la 20° și se completează cu apă pînă la semn, omogenizînd lichidul prin agitare. Soluția astfel preparată are aproximativ concentrația 0,2 n. Pentru stabilirea factorului de corecție (f) al concentrației acesteia se iau cu pipeta 50 ml, se amestecă cu 50 ml apă și 100 g gheață (bucățele), și se titrează cu soluție $NaNO_2$ 1 n (cu factor de corecție al concentrației f'), la 8—10°, pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată* (timp de menținere 30 de secunde după ultimul adaos de soluție de nitrit). Dacă se consumă V ml soluție $NaNO_2$ 1 n (cu factor f'), factorul de corecție (f) al concentrației soluției 0,2 n de clorhidrat de 4-nitroanilină va fi:

$$f = \frac{V \cdot f'}{50 \cdot 0{,}2}$$

Prepararea soluției 0,1 n de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei. Un volum de 100 ml din soluția 0,2 n de clorhidrat de 4-nitroanilină (cu factor de corecție al concentrației f), care conține o cantitate molară de circa 23 ori mai mare de HCl, se trece cu pipeta într-un balon cotat de 200 ml, acesta se așează

într-o baie cu gheață, apoi la soluția răcită (0—5°) se adaugă repede dintr-o biuretă, sub agitare energică, $20{,}2 \cdot f \cdot f'$ ml de soluție $NaNO_2$ 1 n. Amestecul se agită bine și se mai lasă balonul 15 minute în baia cu gheață, după care se completează soluția cu apă rece (0—2°) pînă la semn și se agită pentru omogenizare. O picătură din soluția astfel preparată trebuie să formeze o pată albastră, moderat de intensă, pe *hîrtie iodamidonată*. Soluția de clorură de 4-nitrobenzendiazoniu (0,1 n, cu factor de corecție al concentrației tot *f*), se utilizează cît mai repede la analize prin cuplare.

Notă. În același mod se prepară soluția 0,2 n de clorhidrat de 3-nitroanilină și soluția 0,1 n de sare de diazoniu a 3-nitroanilinei.

2. Anallze de intermediari aromatici

2.1. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A ACIZILOR ARILSULFONICI FĂRĂ GRUPE AMINO ÎN MOLECULĂ

În cele ce urmează sînt arătate metodele de determinare cantitativă a celor mai importanți acizi naftalinsulfonici, naftolsulfonici și antrachinonsulfonici. Determinarea cantitativă a acizilor aminoarilsulfonici este prezentată împreună cu analiza arilaminelor, la subcapitolul 2.6.

2.1.1. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A UNOR ACIZI NAFTALINSULFONICI

Metoda curentă se bazează pe solubilitatea scăzută și diferențiată în apă a sărurilor acizilor naftalinsulfonici cu unele baze organice, care pot fi astfel izolate și determinate cantitativ. Se prezintă în continuare exemple de acest fel.

2.1.1.1. Determinarea cantitativă a acidului naftalin-2-sulfonic, ca sare cu fenilhidrazina

$$\beta\text{-}C_{10}H_7SO_3Na + Cl^- [H_3\overset{+}{N} - HNC_6H_5 \rightarrow \downarrow C_{10}H_7SO_3^- [H_3\overset{+}{N} - HNC_6H_5 + NaCl$$

$$\beta\text{-}C_{10}H_7SO_3^- [H_3\overset{+}{N} - HNC_6H_5 + NaOH \rightarrow \beta\text{-}C_{10}H_7SO_3Na + H_2N - HNC_6H_5 + H_2O$$

O soluție preparată prin dizolvarea în 50 ml apă la 60° a unei cantități de probă cîntărită exact (m), care conține circa 1 g naftalin-2-sulfonat de sodiu (sau o cantitate corespunzătoare de acid naftalin-2-sulfonic sau de sulfomasă diluată cu apă și neutralizată cu Na_2CO_3), se tratează cu 100 ml soluție apoasă caldă (50°) de clorhidrat de fenilhidrazină, avînd concentrația de 126 g/l; amestecul se aduce la volumul de 200 ml, se agită cu intermitență timp de 4 h la 3—5°, apoi se filtrează cantitativ[1] precipitatul format și se spală pe filtru de cinci ori cu cîte 10 ml apă rece (0—2°). Se transferă

[1]) Se folosește o pîlnie *Büchner* uscată și un vas de trompă uscat; urmele de precipitat rămase pe pereții paharului se aduc pe filtru cu ajutorul filtratului colectat în vasul de trompă.

cantitativ[1)] precipitatul împreună cu hîrtia de filtru într-un pahar, folosindu-se pentru acesta circa 400 ml apă și se încălzește la fierbere pentru solubilizare, apoi se titrează soluția caldă astfel obținută cu soluție NaOH 0,1 n, în prezență de *fenolftaleină*, pînă la apariția unei colorații roz care să persiste după o fierbere de 1—2 min.

Conținutul procentual ($\%C_{2-s}$) de naftalin-2-sulfonat de sodiu ($M = 231{,}2$) în proba analizată se calculează cu relația :

$$\% C_{2-s} = \frac{0{,}02312 \cdot V \cdot f}{m} 100 + 0{,}4,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,02312—masa [g] de naftalin-2-sulfonat de sodiu echivalentă cu 1 ml soluție NaOH 0,1 n ; V—volumul [ml] soluției de NaOH 0,1 n consumat ; f—factorul de corecție al concentrației soluției de NaOH ; 0,4-corecția pentru eroarea determinată de solubilitatea naftalin-2-sulfonatului de fenilhidrazină în apă în condițiile analizei de mai sus.

2.1.1.2. Determinarea cantitativă a acidului naftalin-1-sulfonic din sulfumoasă, ca sare cu 2-amino-4-nitroanisolul.

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7SO_3H + H_2SO_4 + 3/2BaCl_2 \rightarrow \alpha\text{-}C_{10}H_7SO_3Ba/2 + \downarrow BaSO_4 + 3/2HCl$$

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7SO_3Ba/2 + 4,1,2\text{-}(O_2N)(OCH_3)C_6H_3\overset{+}{N}H_3]Cl^- \rightarrow$$

$$\rightarrow \downarrow \alpha\text{-}C_{10}H_7SO_3^-[H_3\overset{+}{N}C_6H_3(OCH_3)(NO_2)\text{-}2,1,4 + 1/2\ BaCl_2$$

$$\downarrow \alpha\text{-}C_{10}H_7SO_3^-[H_3\overset{+}{N}C_6H_3(OCH_3)(NO_2)\text{-}2,1,4 + KOH \rightarrow$$

$$\rightarrow \alpha\text{-}C_{10}H_7SO_3K + 4,1,2\text{-}(O_2N)(OCH_3)C_6H_3NH_2 + H_2O$$

Un volum de 25 ml (V_a) soluție preparată prin dizolvarea în apă a circa 40 g sulfomasă, cîntărită exact (m), într-un balon cotat de 1000 ml (V_b), și aducere la semn cu apă, se tratează cu soluție fierbinte saturată de $Ba(OH)_2$ pînă la reacție pozitivă față de *fenolftaleină*, apoi se titrează excesul de $Ba(OH)_2$ cu soluție H_2SO_4 0,1 n pînă la reacție negativă față de *fenolftaleină*. Amestecul se aduce cu apă la volumul de 50 ml, se încălzește la fierbere și se tratează sub agitare cu 50 ml soluție apoasă caldă de clorhidrat de 2-amino-4-nitroanisol (de concentrație 30 g 2-amino-4-nitroanisol + 30 ml soluție HCl 37 % la litru), apoi se încălzește la fierbere cîteva minute, se răcește la 20° și se menține 1,5 h la 0—5°. Se filtrează cantitativ[2)] precipitatul ($BaSO_4$ + sarea acidului naftalin-1-sulfonic cu 4-nitro-2-aninoanisol) și se spală pe filtru de patru ori cu cîte 5 ml apă rece (0—2°) pînă la dispariția ionului Cl^- (control cu soluție $AgNO_3$ în ultimele picături din filtrat). Se transferă cantitativ[3)] precipitatul împreună cu hîrtia de filtru într-un pahar, folosindu-se pentru aceasta 150—200 ml apă, se încălzește

---

1) Se trec urmele de precipitat de pe pereții pîlniei *Büchner* în paharul *Berzelius* de titrare, prin spălare cu apă dintr-un vas stropitor (pisetă).

2) și 3) au aceleași semnificații ca și la analiza anterioară.

la fierbere pentru solubilizare și se titrează la cald soluția astfel obținută cu soluție KOH 0,1 n în prezență de *fenolftaleină*, pînă la apariția unei colorații roz persistentă după o fierbere de 1—2 min.

Conținutul procentual ($\%C_{1-s}$) de acid naftalin-1-sulfonic ($M = 208{,}2$) în sulfomasă se calculează cu relația :

$$\%C_{1-s} = \frac{0{,}02082 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{V_b}{V_a} \cdot 100 \ ,$$

în care m este masa [g] probei de sulfomasă luată pentru analiză ; 0,02082 masa [g] de acid naftalin-1-sulfonic echivalentă cu 1 ml soluție KOH 0,1n ; V-volumul [ml] soluției de KOH 0,1 n consumat ; f-factorul de corecție al concentrației soluției de KOH ; V_b-volumul ml balonului cotat conținînd soluția de sulfomasă pentru analiză (1000 ml) ; V_a = volumul [ml] soluției supusă analizei (25 ml).

2.1.1.3. Determinarea cantitativă a acizilor mono și disulfonici existenți în masa de la sulfonarea naftalinei pentru obținerea acidului naftalin-2--sulfonic. Amestecul de reacție conține în acest caz, în afară de acidul naftalin-2-sulfonic (produsul principal), unele cantități de acid naftalin-1-sulfonic, acizii naftalin-1,6, 2,6 și 2,7-disulfonici, precum și excesul de acid sulfuric. Metoda de dozare a acestora se bazează pe : solubilitatea scăzută a naftalin-2-sulfonatului de sodiu în soluție de NaCl, solubilitatea scăzută a sărurilor pe care le formează benzidina cu acidul sulfuric, naftalin-2-sulfonic, naftalin-2,6 și 2,7-disulfonic și pe determinarea cantitativă a H_2SO_4 cu $BaCl_2$, ceea ce permite să se stabilească : a) cantitatea de acid naftalin-2--sulfonic ; b) excesul de H_2SO_4 ; c) suma cantităților acizilor naftalin-2,6 și 2,7-disulfonici ; d) suma cantităților acizilor naftalin-1-sulfonic și naftalin-1,6-disulfonic.

Soluția S folosită pentru analiză se prepară prin dizolvarea în apă fierbinte a circa 40 g sulfomasă cîntărită exact (m), filtrare insolubile și spălare pînă ce ultimele picături de filtrat ajung la $p\mathrm{H} = 7$ și aducerea filtratelor unite și răcite la 20° la volumul de 1 litru (V_b) într-un balon cotat, prin completare cu apă pînă la semn.

a) *Determinarea conținutului de acid naftalin-2-sulfonic.* Un volum de 25 ml *soluție S* (V_a) se neutralizează exact cu soluție NaOH 0,1 n în prezență de *fenolftaleină*, apoi amestecul se aduce cu apă la volumul de 100 ml (V_s), în care se dizolvă sub agitare 27 g NaCl (pură) și se lasă 12 h în repaus. Se filtrează cantitativ[1)] precipitatul de *sare* β format, după care se transferă cantitativ[2)] împreună cu hîrtia de filtru într-un pahar, folosindu-se pentru aceasta 100—150 ml apă fiartă (fără CO_2) ; amestecul se încălzește la fierbere, se tratează cu 50 ml soluție apoasă caldă de clorhidrat de benzidină de concentrație 20 g benzidină + 25 ml soluție HCl 37% la litru, se răcește la 20° și se lasă în repaus 1 h. Se filtrează cantitativ[1)] precipitatul sării benzidinei cu *acidul* β, se spală pe filtru cu apă pentru trecerea totală în filtrat a clorurii de sodiu înglobată, se transferă cantitativ împreună cu hîrtia de filtru într-un pahar, folosindu-se pentru aceasta circa 200 ml apă fiartă și se titrează fierbinte cu soluție NaOH 0,1 n în prezență de *fenolftaleină*, pînă la apariția unei colorații roz care să persiste după o fierbere de 1—2 minute.

[1)] și [2)] au aceleași semnificații ca și la analiza 2.1.1.1.

Conținutul procentual ($\%C_{2-s}$) de acid naftalin-2-sulfonic ($M = 208,2$) în sulfomasă se calculează cu relația :

$$\%C_{2-s} = \frac{0,02082(V \cdot f + 0,00135 \cdot V_s)}{m} \cdot \frac{V_b}{V_a} \cdot 100$$

în care m este masa [g] probei de sulfomasă diluată cu apă pentru prepararea *soluției S* ; 0,02082-masa [g] de acid naftalin-2-sulfonic echivalentă cu 1 ml soluție NaOH 0,1 n ; V—volumul [ml] soluției de NaOH 0,1 n consumat ; f—factorul de corecție al concentrației soluției de NaOH ; V_s—volumul [ml] soluției din care s-a precipitat *sarea* β cu NaCl (100 ml) ; $0,00135 \cdot V_s$ —corecția pentru solubilitatea *sării* β în apă în condițiile analizei de mai sus ; V_b — volumul [ml] balonului cotat conținînd *soluție S* (1000 ml) ; V_a — volumul [ml] de *soluție S* supusă analizei (25 ml).

b) *Determinarea conținutului de acid sulfuric*. Un volum de 25 ml (V_a) *soluție S* se aduce cu apă la volumul de 700 ml, se adaugă 10 g NH_4Cl, se încălzește la fierbere și se tratează cu soluție fierbinte de $BaCl_2$ 1 n (adăugată în exces). După 0,5 h se filtrează la cald pe o pîlnie cu frită $BaSO_4$ precipitat, se spală cu apă pe filtru pentru trecerea totală a clorurii de bariu (excesul) înglobată, se usucă la 100° și se cîntărește.

Conținutul procentual ($\%C_{H_2SO_4}$) de acid sulfuric ($M = 98,08$) în sulfomasă se calculează cu relația :

$$\%C_{H_2SO_4} = \frac{0,42\ m_{BaSO_4}}{m} \cdot \frac{V_b}{V_a} \cdot 100,$$

în care m, V_a și V_b au aceleași semnificații ca la analiza 2.1.1.3a ; 0,42 — raportul $M_{H_2SO_4}/M_{BaSO_4} = 98,08/233,4$; m_{BaSO_4} — masa [g] $BaSO_4$.

c) *Determinarea conținutului de acid naftalin-2,6 și 2,7-disulfonic*. Un volum de 25 ml (V_a) *soluție S* se aduce cu apă la volumul de 100 ml, se încălzește la fierbere și se tratează cu 60 ml soluție apoasă caldă de clorhidrat de benzidină (v. concentrația mai sus), apoi se răcește amestecul la 20° și se lasă 1 h în repaus. Se filtrează cantitativ[1)] precipitatul format, se spală pe filtru de cinci ori cu cîte 10 ml apă rece pentru solubilizarea totală a clorurii de sodiu înglobată, se transferă cantitativ [2)] împreună cu hîrtia de filtru într-un pahar, folosindu-se pentru aceasta circa 200 ml apă caldă și se titrează fierbinte cu soluție NaOH 0,1 n în prezență de *fenolftaleină*, pînă la apariția unei colorații roz care să persiste după o fierbere de 1—2 min.

Conținutul procentual ($\%C_{2,6+2,7}$) împreună cu acid nafalin-2,6 și 2,7-disulfonic ($M = 288,3$) în sulfomasă se calculează cu relația :

$$\%C_{2,6+2.7} = \frac{0,014415 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{V_b}{V_a} \cdot 100 - \frac{144,1}{208,2} \cdot \%C_{2-s} - \frac{144,1}{49,04} \%C_{H_2SO_4}$$

în care m, V, f, V_b și V_a au aceleași semnificații ca la analiza 2.1.1.3a ; 0,014415 — masa [g] de acid naftalindisulfonic (2,6 sau 2,7) echivalentă cu 1 ml soluție NaOH 0,1 n ; $(144,15/208,2) \cdot C_{2-s}$ — echivalentul în acid naftalindisulfonic al conținutului de acid naftalin-2-sulfonic determinat

---

[1)] și [2)] au aceleași semnificații ca și cele de la analiza 2.1.1.1.

anterior ; (144,15/49,04) · $C_{H_2SO_4}$ — echivalentul în acid naftalindisulfonic al conținutului de acid sulfuric determinat anterior.

d) *Determinarea conținutului de acid naftalin-1-sulfonic și acid naftalin-1,6-disulfonic*. Principiul metodei constă în determinarea conținutului total de acizi în sulfomasă prin titrare cu soluție de NaOH, din care se scade conținutul de H_2SO_4, de acid naftalin-2-sulfonic și de acid naftalin-2,6 și 2,7-disulfonic.

Un volum de 25 ml (V_a) *soluție S* se titrează direct cu soluție NaOH 0,1 n în prezență de *fenolftaleină*, pînă la apariția unei colorații roz care să persiste după o fierbere de 1—2 min.

Conținutul procentual ($\%C_{1+1,6}$) împreună de acid naftalin-1-sulfonic ($M = 208,2$) și acid naftalin-1,6-disulfonic (exprimat în acid naftalin-1-sulfonic) în sulfomasă se calculează cu relația :

$$\%C_{1+1,6} = \frac{0,02082\,(V_2 - V_1)\cdot f}{m} \cdot \frac{V_b}{V_a} \cdot 100,$$

în care m, f, V_b și V_a au aceleași semnificații ca la analiza 2.1.1. 3a ; 0,02082 — — masa [g] de acid naftalin-1-sulfonic echivalentă cu 1 ml soluție NaOH 0,1 n ; V_2 — volumul [ml] soluției de NaOH 0,1 n consumat la titrarea tuturor acizilor existenți în 25 ml *soluție S* ; V_1 — volumul [ml] soluției de NaOH 0,1 n consumat la titrarea sărurilor cu benzidina ale acizilor : naftalin-2-sulfonic, naftalin-2,6 și 2,7-disulfonic și sulfuric.

2.1.1.4 **Determinarea cantitativă a acidului naftalin-2,6-disulfonic și a acidului naftalin-2,7-disulfonic, existenți în masa de la sulfonarea naftalinei pentru obținerea acestora.** Metoda se bazează pe posibilitatea de izolare sub formă de săruri greu solubile a *acidului 2,6* cu 1,4-fenilendiamină și a *acidului 2,7* cu 2-naftilamină, după eliminarea prealabilă din amestecul de reacție a ionului SO_4^{2-} sub formă de $BaSO_4$.

Soluția S folosită pentru analiză se prepară prin dizolvarea în apă a circa 50 g sulfomasă cîntărită exact (m) și aducerea volumului soluției la volumul de 1 l (V_b) prin completare cu apă, într-un balon cotat.

a) *Determinarea conținutului total de acizi naftalindisulfonici*. Se determină în 100 ml *soluție S* cantitatea de acid sulfuric $m_{H_2SO_4}$ [g] prin precipitare sub formă de $BaSO_4$ cu soluție de $BaCl_2$, gravimetric sau volumetric.

Se determină cu alți 100 ml (V_a) *solutie S* volumul V [ml] de soluție NaOH 0,1 n consumat prin titrare în prezență de *fenolftaleină*.

Conținutul procentual ($\%C_{ad}$) total de acizi naftalindisulfonici ($M = 288,3$) în sulfomasă se calculează cu relația :

$$\%C_{a.d} = \frac{0,014415\left(V \cdot f - \dfrac{m_{H_2SO_4}}{0,04904}\right)}{m} \cdot \frac{V_b}{V_a} \cdot 100$$

în care m este masa [g] probei de sulfomasă diluată cu apă pentru prepararea *soluției S* ; 0,014415 — masa [g] de acid naftalindisulfonic echivalentă cu 1 ml soluție NaOH 0,1 n ; 0,04904 — masa [g] de H_2SO_4 echivalentă cu 1 ml soluție NaOH 0,1 n ; f — factorul de corecție al concentrației soluției de NaOH ; V_b — 1000 ml ; V_a — 100 ml.

b) *Determinarea conținutului de acid naftalin-2,6-disulfonic*. Un volum de 400 ml (V_a) *soluție S* se aduce cu apă la volumul de 1500 ml, se încălzește la fierbere și se adaugă soluție saturată de $Ba(OH)_2$, în mic exces, pentru precipitarea ionului SO_4^{2-} (soluția rămîne încă acidă). Amestecul se transferă cantitativ[1)] într-un balon cotat de 2 l, se răcește la 20°, se aduce cu apă la semn, se agită bine și se filtrează de $BaSO_4$. Un volum de 1000 ml filtrat se neutralizează exact cu soluție NaOH 0,1 n în prezență de *fenolftaleină* și se evaporă la sec. Reziduul se redizolvă în apă și se transferă cantitativ într-un pahar, aducînd soluția cu apă la volumul de circa 50 ml. Se adaugă 1 ml soluție HCl 36%, se încălzește la fierbere, apoi se adaugă 25 ml soluție caldă de clorhidrat de 1,4-fenilendiamină de concentrație 50 g/l. Amestecul se răcește la 20° și se agită 8 h, după care se filtrează cantitativ[2)] pe o pîlnie cu frită tarată, iar precipitatul se spală de șase ori cu cîte 10 ml apă rece, de fiecare dată cu succiune înaintată; filtratele unite (*soluția F*) servesc la dozarea acidului naftalin-2,7 -disulfonic. Precipitatul (împreună cu pîlnia filtrantă) se usucă la 100° pînă la greutate constantă și se determină prin cîntărire masa acestuia (m_S).

Conținutul procentual ($\%C_{2,6}$) de acid naftalin-2,6-disulfonic ($M = 288,3$) în sulfomasă se calculează cu relația:

$$\%C_{2,6} = \frac{288,3 \cdot m_S (1 - 0,04)}{396,44 \cdot m} \cdot \frac{V_b}{V_a} \cdot \frac{V'_b}{V'_a} \cdot 100,$$

în care m_S este masa [g] precipitatului de sare a *acidului 2,6* cu 1,4-fenilendiamină ($M = 296,34$); 0,04 — corecția pentru solubilitatea în apă a precipitatului (m) în condițiile analizei de mai sus; m — masa [g] probei de sulfomasă diluată cu apă pentru prepararea *soluției S*; V_b — volumul [ml] balonului cotat conținînd *soluția S* (1000 ml); V_a — volumul [ml] de *soluție S luat pentru analiză (400 ml)*; V'_b — volumul [ml] suspensiei de $BaSO_4$ (2000 ml); V'_a — volumul [ml] soluției de la filtrarea $BaSO_4$ luat pentru analiză (1000 ml).

c) *Determinarea conținutului de acid naftalin-2,7-disulfonic*. *Soluția F* obținută la analiza anterioară, care conține acid naftalin-2,7 și 1,6-disulfonic, se aduce cu apă la volumul de 300 ml, se încălzește la fierbere, apoi se adaugă 200 ml soluție fierbinte de clorhidrat de 2-naftilamină de concentrație 20,7 g 2-naftilamină + 30 ml soluție HCl 24% la litru. Amestecul se răcește la 20° și se agită 8 h, după care se filtrează cantitativ pe o pîlnie cu frită tarată, iar precipitatul se spală pe filtru de șase ori cu cîte 10 ml apă rece, de fiecare dată cu succiune înaintată, se usucă (împreună cu pîlnia filtrantă) la 100° pînă la greutate constantă și se determină prin cîntărire masa acestuia (m_S).

Conținutul procentual ($\%C_{2,7}$) de acid naftalin-2,7-disulfonic ($M = 288,3$) în sulfomasă se calculează cu relația:

$$\%C_{2,7} = \frac{288,3 \cdot m_S}{431,5 \cdot m} \cdot \frac{V_b}{V_a} \cdot \frac{V'_b}{V'_a} \cdot 100,$$

în care m_S este masa [g] precipitatului de sare a *acidului 2,7* cu 2-naftilamina ($M = 431,5$); m, V_b, V_a, V'_b și V'_a au aceleași semnificații ca la analiza anterioară.

[1)] și [2)] au aceleași semnificații ca și la analiza 2.1.1.1.

d) *Determinarea conținutului de acid naftalin-1,6-disulfonic.* Pe baza celor trei determinări anterioare, conținutul procentual ($\%C_{1,6}$) de acid naftalin-1,6-disulfonic în sulfomasă va fi:

$$\%C_{1,6} = \%C_{a.d} - (\%C_{2,6} + \%C_{2,7})$$

2.1.1.5. **Determinarea cantitativă a acidului naftalin-1,5-disnlfonic, existent în masa de la sulfonarea naftalinei pentru obținerea acestuia.** Metoda se bazează pe posibilitatea de izolare sub formă de sare greu solubilă a *acidului 1,5* cu *meta*-xilidină, care se poate izola astfel și titra cu soluție de NaOH.

Soluția S folosită se prepară prin diluarea cu apă a circa 60 g sulfomasă cîntărită exact (m) și aducere cu apă la volumul de 500 ml (V_b), într-un balon cotat.

Un volum de 25 ml (V_a) *soluție S* se tratează cu 7—8 ml soluție NaOH 15%, apoi cu soluție NaOH 0,5 n în prezență de *fenolftaleină* pînă la coloratie roz foarte slabă. Se adaugă apoi 50 ml soluție clorhidrat de *meta*-xilidină de concentrație 60 g *meta*-xilidină + 50 ml soluție HCl 37% la litru, amestecul se răcește la 0—2° într-o baie cu gheață, se filtrează cantitativ[1)] (cu reciclarea filtratului pentru trecerea întregii cantități de precipitat pe filtru), iar precipitatul se spală de cinci ori cu cîte 5 ml apă rece (0—2°) pentru trecerea completă a clorurii de sodiu în filtrat. Precipitatul împreună cu hîrtia de filtru se trec cantitativ[2)] într-un pahar *Berzelius*, folosindu-se pentru aceasta circa 200 ml apă, amestecul se încălzește la 60—70° și se titrează cu soluție NaOH 0,1 n în prezență de *fenolftaleină*, pînă la apariția unei colorații roz care persistă după o fierbere de 1—2 min.

Conținutul procentual ($\%C_{1,5}$) de acid naftalin-1,5-disulfonic ($M = 288,3$) în proba din sulfomasă se calculează cu relația:

$$\%C_{1,5} = \frac{0,014415 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{V_b}{V_a} \cdot 100$$

în care m este masa [g] probei de sulfomasă diluată cu apă pentru prepararea *soluției S*; 0,014415 — masa [g] de acid naftalin-1,5-disulfonic echivalentă cu 1 ml soluție NaOH 0,1 n; V — volumul [ml] soluției de NaOH 0,1 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de NaOH; V_b — volumul [ml] balonului cotat conținînd *soluția S* (500 ml); V_a — volumul [ml] *soluției S supusă analizei* (25 ml).

2.1.2. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A UNOR ACIZI NAFTOSULFONICI

Prin sulfonarea 2-naftolului rezultă, în funcție de condițiile de reacție, următorii acizi: 2-naftol-1-sulfonic (*hidroxi-T o b i a s*), 2-naftol-8-sulfonic (*croceic*), 2-naftol-6-sulfonic (*S c h ä f f e r*), 2-naftol-3,6-disulfonic (*R*), 2-naftol-6,8 - disulfonic (G), 2-naftol-1,6-disulfonic, 2-naftol-3,6,8-trisulfonic, 2-naftol-1,3,6-trisulfonic și 2-naftol-1,3,6,8-tetrasulfonic; aceștia se separă de obicei sub formă de săruri metalice (Na,K). În funcție de condițiile în

[1)] și [2)] au aceleași semnificații ca și la analiza 2.1.1.1.

care se efectuează sulfonarea 2-naftolului, în masa de reacție predomină unul dintre acești acizi, însoțit de obicei de unul sau doi dintre ceilalți acizi, astfel încît sînt necesare metode speciale pentru a separa un produs pur.

Determinarea cantitativă a concentrației fiecărui component dintr-un astfel de amestec se bazează în esență pe următoarele proprietăți :

a) Toți acizii 2-naftolsulfonici care au grupă sulfonică în poziția *1* nu reacționează cu diazoderivații obișnuiți, nu se bromurează, nu se iodurează și nu sînt fluorescenți. Prin încălzire cîteva ore în soluție apoasă acidă diluată (de exemplu soluție H_2SO_4 20%), toți acești acizi pierd grupa sulfonică din poziția *1* prin desulfonare hidrolitică și se transformă în produse care cuplează cu anumite săruri de diazoniu, pot fi bromurate sau iodurate.

Acizii din această categorie, în afară de acidul *hidroxi-T o b i a s*, nu au importanță tehnică și se transformă de obicei prin diluarea sulfomasei și încălzire în acizii 2-naftolsulfonici corespunzători (fără grupă sulfonică în poziția *1*), importanți însă ca intermediari pentru sinteze de coloranți.

b) Acizii 2-naftolsulfonici care au grupă sulfonică în poziția 8 nu se iodurează (în soluție apoasă de $NaHCO_3$), cuplează cu diazoderivați energici (sare de diazoniu a 3-nitro sau 4-nitroanilinei), dar nu cuplează sau cuplează foarte greu cu diazoderivați cu energie mică de cuplare (sare de diazoniu derivată de la anilină, 4-toluidină, 4-aminoacetanilidă sau de la o xilidină) și sînt fluorescenți.

c) Ceilalți acizi 2-naftolsulfonici (fără grupă sulfonică în poziția *1* sau *8*) cuplează cu diazoderivați (energici și slabi), se iodurează în soluție apoasă de $NaHCO_3$ și sînt fluorescenți.

Separarea sărurilor unora dintre acizii 2-naftolsulfonici se poate face pe baza solubilității diferențiate în etanol-apos, de anumită concentrație, după care se dozează fiecare fracțiune separată în parte (v. de ex. mai departe *acizii S c h a f f e r* și *R*).

Separarea și identificarea unora dintre acizii 2-naftolsulfonici se poate face și prin metoda cromatografiei pe hîrtie sau în strat subțire, decelarea spoturilor de pe cromatogramă făcîndu-se, după caz, prin fluorescență în lumină ultravioletă sau prin cuplare cu o sare de diazoniu (pulverizată pe cromatogramă).

2.1.2.1. **Determinarea cantitativă a sării R în sarea S c h ä f f e r.** Se dizolvă 4,92 g produs tehnic uscat de *sare S c h ä f f e r* (circa 0,02 moli) în 50 ml apă distilată, prin fierbere la reflux într-un balon de sticlă de 100 ml prevăzut cu refrigerent cu reflux. Amestecul se răcește apoi la 20°, agitînd balonul ; precipită cea mai mare parte din *sarea S c h ä f f e r*, care se filtrează și se tasează energic, recuperîndu-se întreaga cantitate de lichid filtrat. Se iau cu pipeta 25 ml din filtrat (care conține deci jumătate din cantitatea de *sare R* existentă în proba analizată) și se introduc într-un balon de 300 ml cu fund plat, în care se adaugă în prealabil 1,5 g NaCl. Se încălzește cu atenție conținutul balonului pentru solubilizare completă, apoi se adaugă 200 ml etanol absolut, se agită și se răcește da 20°, după care se lasă în repaus 0,5 h, agitîndu-se doar din cînd în cînd. Precipită *sarea R*, iar *sarea S c h ä f f e r* rămîne în soluție. Se filtrează amestecul, reciclînd filtratul în balon pentru trecerea întregii cantități de precipitat pe filtru, care apoi se spală de două ori cu cîte 25 ml etanol 92%. Precipitatul de *sare R* se transferă cantitativ

într-un balon *Erlenmeyer* prin spălare cu apă fierbinte (care îl dizolvă), se adaugă apă pînă la volumul de 250—300 ml, se răcește la 10—12° (într-o baie cu apă rece), se adaugă și se dizolvă 5 g $NaHCO_3$ și 5—7 ml soluție apoasă de amidon și se titrează cu soluție J_2 0,1 n pînă la obținerea coloratiei albastre ; se mai adaugă apoi 4 ml soluție J_2 0,1 n și se lasă amestecul la întuneric 5 min, după care se acidulează cu soluție diluată de HCl (circa 10%) pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie roșu Congo* și se titrează excesul de de J_2 cu soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 n pînă la dispariția culorii albastre.

Cantitatea m_R [g] de *sare R* ($M = 348,3$) în proba analizată se calculează cu relația :

$$m_R = \frac{348,3\ (V_1 - V_2 + 1)}{2 \cdot 10\,000} = 0,017415\ (V_1 - V_2 + 1),$$

în care V_1 este volumul [ml] de soluție J_2 0,1 n adăugat ; V_2 — volumul [ml] de soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat pentru titrarea excesului de J_2. La consumul de soluție J_2 0,1 n, în condițiile analizei de mai sus, se adaugă 1 ml, corecție corespunzătoare cantității de *sare R* pierdută prin solubilizare în etanol. Deoarece 1 mol de *sare R* consumă 2 atomi-gram de iod, 1 ml soluție J_2 0,1 n corespunde la 1/2 · 10000 moli de *sare R*.

2.1.2.2. Determinarea cantitativă a sării Schäffer în sarea R. Se introduc circa 5 g *sare R* (cîntărită cu o precizie de 0,0002 g) în 20 ml (21,12 g) soluție NaCl 7,5% (exact!) într-un balon de sticlă de 400 ml prevăzut cu refrigerent cu reflux răcit cu aer și se încălzește amestecul la reflux pînă la solubilizare completă. La soluția fierbinte astfel obținută se adaugă, sub o bună agitare, în porțiuni mici, 200 ml etanol absolut (rezultă o soluție de de etanol 89%) ; are loc precipitarea *sării R* și dizolvarea *sării Schäffer*. Amestecul se răcește apoi la 20° (într-o baie cu apă rece), se astupă balonul cu un dop și se agită prin scuturare 0,5 h, după care se trece întregul conținut din balon pe un filtru cu hîrtie cu pori foarte mici (bandă albastră), folosindu-se pentru aceasta lichidul filtrat ; final, se spală precipitatul pe filtru de cîteva ori cu cîte 50 ml etanol 92%. Filtratul și lichidele de spălare se introduc într-un balon *Erlenmeyer*, se montează la acesta un refrigerent descendent și se distilă lichidul prin încălzire într-o baie cu apă (picăturile de alcool rămase pe pereții balonului se suflă cu aer cald). Reziduul uscat (*sarea Schäffer*) se dizolvă în același balon în 200—250 ml apă acidulată cu soluție HCl 0,1 n pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie roșu Congo*, apoi se răcește amestecul la 10° (într-o baie cu apă rece), se adaugă și se dizolvă 10 g $NaHCO_3$, după care se introduce sub agitare soluție J_2 0,1 n (circa 3 ml) pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, decelabilă din soluție și după cinci minute. Se acidulează cu atenție amestecul cu soluție diluată de HCl (circa 10%) pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie roșu Congo*, se adaugă 2—3 ml soluție apoasă de amidon și se titrează excesul de J_2 cu soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 n pînă la decolorarea soluției.

Cantitatea m_S [g] de *sare Schäffer* ($M = 246,24$) în proba analizată se calculează cu relația :

$$m_S = \frac{246,24\ (V_1 - V_2 - 1)}{2 \cdot 10\,000} = 0,012312\ (V_1 - V_2 - 1),$$

în care V_1 este volumul [ml] de soluție J_2 0,1 n adăugat ; V_2 — volumul [ml] de soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat pentru titrarea excesului de J_2. Din consumul de soluție J_2 0,1 n în condițiile analizei de mai sus se scade 1 ml, corecție corespunzătoare cantității de *sare R* dizolvată de etanol împreună cu *sarea Schäffer*. Deoarece 1 mol de *sare Schäffer* consumă 2 atomi-gram de iod, 1 ml soluție J_2 0,1 n corespunde la 1/2 . 10 000 moli de *sare Schäffer*.

2.1.2.3. Analiza cantitativă a unui amestec care conține în afară de acidul 2-naftol-1-sulfonic (acidul hidroxi-Tobias) ca produs principal, acid 2-naftol-6-sulfonic (acid Schäffer) și (acid 2-naftol-8-sulfonic (acid croceic) — toți ca săruri de sodiu.

a) *Determinarea cantitativă a sării Schäffer*. O cantitate de circa 8—9 g turtă umedă a amestecului sărurilor de sodiu ale celor trei acizi (*hidroxi-Tobias, Schäffer* și *croceic*), cîntărită exact (m_1), se dizolvă la cald în 300 ml apă, adăugîndu-se și $NaHCO_3$ astfel încît *p*H-ul să devină alcalin (*p*H $\approx$ 7,5) față de *hîrtia de turnesol* (și să se mențină alcalin și după adăugarea soluției acide de sare de diazoniu, care urmează). Soluția astfel preparată se titrează cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei[1)], la 20°, pînă la decelarea în amestec a unui mic exces de diazoderivat.

O picătură din masa de reacție se pune cu o baghetă peste cîteva cristale de clorură de sodiu pe o hîrtie de filtru, pentru a salifia colorantul format și a avea în jurul acestuia o aureolă incoloră. Se atinge apoi aureola cu soluție alcalină de *sare R* sau de *acid H*, adusă cu o baghetă, în locul contactat trebuind să rezulte o pată colorată, semn că există sare de diazoniu.

Dacă V_1 este volumul [ml] de soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei consumat, cantitatea m_S [g] de *sare Schäffer* ($M = 246{,}24$) în proba m_1 analizată va fi :

$$m_S = 246{,}24\ V_1/10000, \text{ iar procentual } \%C_S = 2{,}4624\ V_1/m_1$$

b) *Determinarea cantitativă a sării Schäffer și a sării acidului hidroxi-Tobias*. O cantitate de circa 8 g turtă umedă, cîntărită exact (m_2), se trece cantitativ din fiola de cîntărire cu circa 80 g (70 ml) soluție H_2SO_4 20% într-un balon de sticlă de 250 ml prevăzut cu refrigerent cu reflux. Amestecul se încălzește la fierbere 5 h, pentru transformarea prin desulfonare a *acidului hidroxi-Tobias* în 2-naftol, apoi se trece cantitativ într-un pahar de 1,5 litri, spălînd refrigerentul și balonul, pe care s-a depus 2-naftolul, cu soluție caldă de NaOH 5%. Întreg amestecul se alcalinizează apoi la *p*H = 11, aducîndu-se volumul la 900 ml prin adăugare de apă, după care se încălzește la fierbere pentru obținerea unei soluții limpede. Aceasta se răcește la 25° și se trece cantitativ într-un balon cotat * de 1 litru, care se aduce la semn cu apă. Un volum de 200 ml din această soluție se acidulează slab (față de *hîrtia de turnesol*) cu soluție de HCl, apoi se adaugă $NaHCO_3$ pînă se ajunge la *p*H = 8 și se titrează cu soluție 0,1n de sare de diazoniu a 4-toluidinei[2)], la 20°, pînă la decelarea în amestec a unui mic exces de diazoderivat (v. testul de la analiza anterioară). În aceste condiții cuplează *sarea Schäffer* și 2-naftolul echivalent *acidului hidroxi-Tobias* din amestec.

---

1) Cuplează numai *sarea Schäffer*.

1) Se poate folosi și soluție de sare de diazoniu a anilinei, însă aceasta este mai puțin stabilă.

Dacă V_2 este volumul [ml] de soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei consumat, cantitatea m_{S+T} [g] de *sare Schäffer* + sare a *acidului hidroxi-Tobias* în proba m_2 analizată va fi :

$$m_{S+T} = 246{,}24 \cdot V_2 \cdot 1000/10\,000 \cdot 200,$$

iar procentual $\%C_{S+T} = 2{,}4624 \cdot 5 \cdot V_2/m_2$

c) *Determinarea cantitativă a sării Schäffer, sării acidului hidroxi-Tobias și sării acidului croceic.* Un volum de 200 ml din soluția pentru analiză pregătită în balon cotat * de 1 l (v. analiza anterioară), se titrează cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 3-nitroanilinei, la 10°, pînă la decelarea în amestec a unui mic exces de diazoderivat (v. testul la punctul a) al analizei). În aceste condiții cuplează toate cele trei componente din amestec. Dacă V_3 = volumul [ml] de soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 3-nitroanilinei, cantitatea $m_S + T + c$ de *sare Schäffer* + sare a acidului *hidroxi-Tobias* + sare a *acidului croceic* în proba m_2 analizată va fi :

$$m_{S+T+c} = 246{,}24 \cdot V_3 \cdot 1000/10000 \cdot 20,$$

iar procentual $\%C_{S+T+c} = 2{,}4624 \cdot 5 \cdot V_3/m_2$

Pe baza datelor obținute se calculează apoi :

— conținutul procentual $\%C_T$ de sare a acidului *hidroxi-Tobias*:

$$\%C_T = \%C_{S+T} - \%C_S = 2{,}4624 \cdot 5 \cdot V_2/m_2 - 2{,}4624 \cdot V_1/m_1 =$$
$$= 2{,}4624(5 \cdot V_2/m_2 - V_1/m_1)$$

— conținutul procentual $\%C_c$ de sare a *acidului croceic*:

$$\%C_c = \%C_{S+T+c} - \%C_{S+T} = 2{,}4624 \cdot 5 \cdot V_3/m_2 - 2{,}4624 \cdot 5 \cdot V_2/m_2 =$$
$$= 2{,}4624 \cdot 5\,(V_3 - V_2)/m_2$$

Notă. Dozarea *sării Schäffer* și a 2-naftolului se poate face și cu soluție J_2 0,1 n în soluție apoasă de $NaHCO_3$, folosindu-se un mic exces de J_2 care se retitrează apoi în mediu acid (sesizat cu *hîrtie roșu Congo*) cu soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 n în prezență de amidon drept indicator.

2.1.2.4. Analiza cantitativă a unui amestec care conține pe lîngă acidul 2-naftol-6,7-disulfonic (acid G) ca produs principal, acid 2-naftol-3-6-disulfonic (acid R) și acid 2-naftol-6-sulfonic (acid Schäffer) — toți ca săruri alcaline (de potasiu și respectiv de sodiu). Principiul metodei constă în esență în următoarele; se determină întîi conținutul total al celor trei acizi 2-naftolsufonici prin cuplare cu sare de diazoniu a 3-nitroanilinei, apoi se determină conținutul global al *acizilor R și Schäffer* iodometric sau prin cuplare cu sare de diazoniu a 4-toluidinei (*acidul G* nu se iodurează și nici nu cuplează cu sarea de diazoniu a 4-toluidinei); prin diferență se determină conținutul de *acid G*.

Pentru a prepara soluția pentru analiză (*soluția S*), se dizolvă circa 34 g *sare G* sau 64 g pastă cîntărită exact (m) în 250 ml apă, se adaugă soluție Na_2CO_3 10% pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie galben briliant*, se introduce amestecul într-un balon cotat de 1 litru (V_b), se răcește la 20° și se aduce a semn prin adăugare de apă.

a) *Determinarea conținutului total de acizi 2-naftolsulfonici, exprimat ca acid 2-naftoldisulfonic.* Un volum de 50 ml (V_a) *soluție S* se amestecă cu 100 ml soluție Na_2CO_3 10%, se răcește prin adăugare de bucățele de gheață și la 0^0 se titrează repede cu o soluție 0,05 n de sare de diazoniu a 3-nitroanilinei pînă la decelarea în amestec, după 30 de secunde de la ultima adăugare de diazoderivat, a unui mic exces din acesta (test cu soluție alcalină de *acid H* pe hîrtie de filtru; v. la analiza 2.1.2.3a).

Conținutul procentual total ($\%C_{G+R+S}$) de acizi 2-naftolsulfonici (exprimat în acid 2-naftoldisulfonic, $M = 304,2$) în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{G+R+S} = \frac{0,015215 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{V_b}{V_a} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei analizate; 0,015215 — masa [g] de acid 2-naftoldisulfonic echivalentă cu 1 ml soluție 0,05 n de sare de diazoniu a 3-nitroanilinei; V_b — volumul [ml] soluției 0,05 n de diazoderivat consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de diazoderivat; V — volumul [ml] balonului cotat, conținînd soluția probei pentru analiză (1000 ml); V_a — volumul [ml] soluției supusă analizei (50 ml).

b) *Determinarea iodometrică a conținutului de acid R și acid Schäffer, exprimat ca acid R.* Un volum de 250 ml (V_a) *soluție S* se acidulează cu soluție HCl 1 n pînă a reacție pozitivă pe *hîrtie roșu Congo*, se răcește la 5^0 (într-o baie cu apă rece), se adaugă și 5 g $NaHCO_3$ și se titrează lent cu soluție J_2 0,1 n pînă la reacție pozitivă pe hîrtie iodamidonată. Se mai adaugă apoi încă 4 ml soluție J_2 0,1 n și se lasă cinci minute la întuneric, după care se acidulează cu soluție HCl diluat (circa 10%) pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie roșu Congo*. Se adaugă 3—4 ml soluție apoasă de amidon și se titrează excesul de J_2 cu soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 n pînă la decolorarea soluției.

Conținutul procentual ($\%C'_{R+S}$) de *acid R + acid Schäffer* (exprimat ca *acid R*; $M = 304,2$) se calculează cu relația:

$$\%C'_{R+S} = \frac{0,015215\,(V_1 f_1 - V_2 f_2)}{m} \cdot \frac{V_b}{V_a} \cdot 100,$$

în care 0,015215, m, V_b și V_a au aceleași semnificații ca la analiza anterioară ($V_a = 250$ ml), V_1 este volumul [ml] de soluție J_2 0,1 n adăugat; f_1 — factorul de corecție al concentrației soluției de J_2; V_2 — volumul [ml] soluției $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat; f_2 — factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$.

c) *Determinarea conținutului de acid R și acid Schäffer, exprimat ca acid R prin cuplare cu sare de diazoniu a 4-toluidinei.* Un volum de 50 ml (V_a) *soluție S* se amestecă cu 100 ml soluție Na_2CO_3 10% și se titrează încet cu soluție 0,05 n sare de diazoniu a 4-toluidinei, la 20^0, pînă ce nu se mai decelează în amestec acid 2-naftolsulfonic.

Aureoloa (incoloră) unei picături din masa de reacție, luată cu o baghetă și pusă peste cîteva cristale de clorură de sodiu pe o hîrtie de filtru, nu formează o pată colorată prin atingere cu soluție de sare de diazoniu a 4-toluidinei (adusă cu o baghetă), semn că nu mai există acid 2-naftolsulfonic în amestec. Această probă se efectuează după 2 min de la ultimul adaos de diazoderivat la titrare.

Se adaugă apoi încă 0,3—0,5 ml soluție de diazoderivat în amestec, astfel încît să se poată decela un mic exces din acesta (test cu soluție alcalină de *acid H* pe hîrtie de filtru; v. la analiza 2.1.2.3a).

Conținutul procentual ($\%C'_{R+S}$) de *acid R* + *acid Schäffer* (exprimat ca *acid R*) se calculează cu relația:

$$\%C''_{R+S} = \frac{0{,}015215 \cdot V_3 \cdot f_3}{m} \cdot \frac{V_b}{V_a} \cdot 100,$$

în care 0,015215, m, V_b și V_a au aceleași semnificații ca la analiza 2.1.2.4a; V_3 — volumul [ml] soluției 0,05 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei adăugat; f_3 — factorul de corecție al concentrației soluției de diazoderivat.

Pe baza datelor obținute, conținutul procentual ($\%C_G$) de *acid G* în proba analizată va fi:

$$\%C_G = \%C_{G+R+S} - C'_{R+S} \text{ sau } \%C_G = \%C_{G+R+S} - \%C''_{R+S}$$

Notă. Metoda de dozare 2.1.2.4.b este mai precizăă decît metoda 2.1.2.4c

2.1.3. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A UNOR ACIZI ANTRACHINONSULFONICI

2.1.3.1. Determinarea cantitativă a acidului antrachinon-1-sulfonic (sare de potasiu),

Produsul tehnic poate conține mici cantități de impurități ca : antrachinonă, antrachinon-2-sulfonat de potasiu și antrachinondisulfonați de potasiu. Pentru analiză se lucrează cu produs tehnic uscat.

Principiul metodei. După filtrarea antrachinonei insolubile în apă din proba de produs tehnic uscată, încălzită în apă slab acidulată cu acid clorhidric, se determină suma tuturor acizilor antrachinonsulfonici (mono și disulfonici — săruri de potasiu) sub formă de amestec de clorantrachinone corespunzătoare, insolubile în apă, provenite prin tratarea la cald cu clorat de sodiu a filtratului acid. Pentru determinarea 2-clorantrachinonei corespunzătoare acidului antrachinon-2-sulfonic din proba analizată, se tratează o anumită parte din amestecul de clorantrachinone astfel obținut cu piperidină, cînd toate clorantrachinonele în afară de cea β se transformă în săruri de piperidiniu, solubile în soluție apoasă de acid clorhidric, care se filtrează.

Conținutul în acizi disulfonici (1,8; 1,5; 2,6; 2,7; 1,6; 1,7) se determină prin cristalizarea dintr-o probă de produs tehnic introdusă în apă acidulată a antrachinon-1-sulfonatului de potasiu, separarea prin filtrare a acestuia împreună cu micile cantități de antrachinonă existentă, transformarea în clorantrachinonele corespunzătoare a acizilor antrachinonsulfonici[1] trecuți în filtrat prin încălzirea unei părți din acesta cu clorat de sodiu în mediu acid și dozarea clorului din amestecul de clorantrachinone rezultat, după care se poate calcula raportul monoclorantrachinonă/ diclorantrachinonă.

a) *Determinarea cantitativă a antrachinonei libere.* O cantitate cîntărită exact de 10 g produs tehnic uscat și fin pulverizat, se încălzește la 95—98° într-un balon *Erlenmeyer* de 1 l cu o soluție preparată prin amestecarea

[1]) Acizii antrachinon disulfonici, acidul antrachinon-2-sulfonic și foarte puțin acid antrachinon-1-sulfonic.

a 56 g (50 ml) acid clorhidric 24% cu 400 ml apă, pentru dizolvarea antrachinon-1-sulfonatului de potasiu și a sărurilor de potasiu ale celorlalți acizi antrachinonsulfonici existenți . Se filtrează apoi amestecul pe un filtru nuce mic acoperit cu azbest și se spală precipitatul pe filtru cu 100 ml apă fierbinte (*). Antrachinona rămasă pe filtru se dizolvă prin adăugare de piridină fierbinte, filtratul piridinic cules într-un mic vas de trompă se transferă cantitativ, prin spălare cu apă distilată, într-un balon de 2 l, de unde se antrenează piridina cu vapori de apă, după care se adaugă cîteva picături de soluție de HCl, se răcește suspensia la 5°, se filtrează printr-un creuzet filtrant în prealabil cîntărit, se spală precipitatul cu apă distilată, se usucă la 100° și se cîntărește. Se calculează apoi prin diferență cantitatea de antrachinonă (m_1[g]) conținută în cele 10 g de produs tehnic luate pentru analiză.

b) *Determinarea cantitativă a amestecului de acizi antrachinonsulfonici (mono și disulfonici) sub forma amestecului de clorantrachinone corespunzătoare.* Filtratul apos (*) de la separarea antrachinonei, corespunzător celor 10 g de produs tehnic luate pentru analiză, se introduce într-un balon de 2 l, se adaugă 28,5 g (25 ml) soluție H_2SO_4 20% și 22,9 g (20 ml) soluție $NaClO_3$ 20% și se încălzește 1 h la reflux. În continuare se mai încălzește amestecul 8 h la reflux, picurînd concomitent încă 229 g (200 ml) soluție $NaClO_3$ 20% dintr-o pîlnie de picurare așezată la partea superioară a unui refrigerent cu freflux montat la balon, după care se controlează transformarea completă a acizilor antrachinonsulfonici în clorantrachinone astfel: se filtrează o mică probă din amestec. iar cîteva picături din filtrat se alcalinizează cu soluție de NaOH și se tratează cu o cantitate mică de ditionit de sodiu ($Na_2S_2O_4$); nu trebuie să se observe formarea unei colorații roșii (leucoderivați ai acizilor antrachninosulfonici). Precipitatul și restul de filtrat se reintroduc apoi cantitativ (prin spălare cu apă) în balon și dacă transformarea este completă se răcește conținutul balonului la 0—5°, se filtrează pe o pîlnie cu frită, în prealabil cîntărită, se spală precipitatul cu apă distilată, se usucă la circa 100° și se cîntărește. Se calculează apoi prin diferență cantitatea de amestec de clorantrachinone (m_2 g) corespunzătoare amestecului de acizi antrachinnosulfonici (mono și disulfonici) conținuți în cele 10 g de produs luate inițial pentru analiză.

Notă. Deoarece transformarea acizilor antrachinonsulfonici în clorantrachinonele corespunzătoare decurge cu un randament de 98,71%, la calculele ulterioare se va înmulți valoarea m_1 obținută cu factorul de corecție 1/0,9871 = 1,013.

c) *Determinarea cantitativă a acidului antrachinon-2-sulfonic.* Din amestecul de clorantrachinone obținut anterior (m_2 g) se cîntăresc exact 5 g într-un balon de 250 ml prevăzut cu refrigerent cu șlif, se adaugă și 0,05 g 2-cloroantrachinonă (p.a.) cîntărită exact, apoi 25,8 g (30 ml) piperidină (p.a.) și se încălzește amestecul 0,5h la reflux (fierbere moderată), după care se răcește la 0—5°, se diluează cu 50 ml apă, se acidulează cu 59 g (50 ml) soluție HCl 36% și se transferă prin spălare cu 300 ml apă într-un balon *Erlenmeyer* de 850 ml. Masa se încălzește timp scurt la fierbere, apoi se răcește la 0—5° unde se menține 15 min în repaus, după care se filtrează pe un creuzet filtrant în prealabil cîntărit, iar precipitatul se spală întîi cu o soluție formată din 500 ml apă și 28 g (25 ml) acid clorhidric 24%, apoi cu apă distilată, se usucă la 100° și se cîntărește. Valoarea calculată (prin diferență) minus 0,04 reprezintă cantitatea de 2-clorantrachinonă (m_3 [g]) existentă în 5 g amestec m_2; 0,04 reprezintă corecția pentru cele 0,05 g de 2-clorantrachinonă adăugate ținînd

seamă și de solubilitatea în apă a sării de piperidiniu derivată de la aceasta (se formează doar dintr-o foarte mică măsură). În totalul de m_2 g amestec de clorantrachinone se vor afla deci $m_2 \cdot m_3/5$ g 2-clorantrachinonă.

d) *Determinarea cantitativă a acizilor antrachinondisulfonici*. O cantitate cîntărită exact de 12,5 g produs tehnic uscat, fin pulverizat, se încălzește într-un balon *Erlenmeyer* cotat, de 1 litru cu o soluție formată prin amestecarea a 29 g (25 ml) acid clorhidric 36% cu 22,8 g (20 ml) acid sulfuric 20% și 600 ml apă, pentru dizolvarea sărurilor de potasiu ale acizilor antrachinosulfonici existenți. Se completează balonul cu apă pînă la semn, se răcește la 20°, se completează din nou cu apă pînă la semn și se agită conținutul balonului 2—4 h la 20° într-un termostat; cristalizează cea mai mare parte din antrachinon-1-sulfonatul de potasiu, care se filtrează pe un filtru cutat. Se iau din filtrat 800 ml (echivalează cu 10 g produs inițial supus analizei) și se introduc într-un balon de 2 l, se adaugă 22,9 g (20 ml) soluție $NaClO_3$ 20% și se transformă prin încălzire la reflux acizii antrachinonsulfonici în clorantrachinonele corespunzătoare la fel ca la punctul b), picurînd pe parcursul a 8 h încă 229 g (200 ml) soluție $NaClO_3$ 20%. Amestecul de clorantrachinone formate se filtrează pe un creuzet filtrant, apoi se dizolvă cantitativ precipitatul prin adăugare de piridină fierbinte, culegînd filtratul într-un vas de trompă de 250 ml, filtratul piridinic se aduce cantitativ, cu apă distilată, într-un balon de 2 l și se antrenează piridina cu vapori de apă, după care se adaugă cîteva picături de soluție de HCl, se răcește suspensia la 0—5°, se filtrează printr-un creuzet filtrant în prealabil cîntărit, se spală reziduul cu apă pe filtru, se usucă la 100° și se cîntărește. Se calculează apoi, prin diferență, cantitatea de clorantrachinone (m_4 g), care la calculele ulterioare se va înmulți cu factorul de corecție 1,013 (v. nota de la punctul b)). Din aceasta (m_4 [g]) se va prelua o probă exact cîntărită de 0,5 g și se va determina conținutul de clor legat organic, de exemplu prin *metoda Baubigny-Chavanne* (v. mai departe, subcapitolul 2.2.3.). Dacă v reprezintă numărul de ml de soluție $AgNO_3$ 0,1 n consumați la titrarea ionului de clor provenit din cele 0,5 g din amestecul de clorantrachinone m_4, atunci cantitatea totală de clor din m_4 va fi $v \cdot m_4 \cdot 0{,}00355/0{,}5$ g. Cunoscînd rapoartele $m_{clor}/m_{monoclorantrachinonă} = 0{,}1463$ și $m_{clor}/m_{diclorantrachinonă} = 0{,}2563$, precum și raportul dintre cantitatea de clor din m_4 și cantitatea de clorantrachinone m_4, se poate determina conținutul de monoclorantrachinone și de diclorantrachinone din m_4.

Notînd cu C_1 = % antrachinonă, C_2 = % acid antrachinon-2-sulfonic, C_3 = % acizi antrachinondisulfonici și C_4 = % acid antrachinon-1-sulfonic, rezultă după calculele necesare:

$$C_1 = 10\ m_1;$$
$$C_2 = 3{,}007 \cdot m_2 \cdot m_3;$$
$$C_3 = 0{,}8686\ v \cdot m_4 - 17{,}90\ m_4;$$
$$C_4 = 12{,}03\ m_2 - 0{,}8937 \cdot C_3 - C_2$$

Notă. La toate calculele în care s-au dedus cantitățile de acizi antrachinonsulfonici din cantitățile de clorantrachinonă corespunzătoare, s-a înmulțit cu factorul de corecție 1,013, pentru a se compensa randamentul transformării de 98,71%. La calculul cantității de acid antrachinon-2-sulfonic s-a înmulțit cu factorul de corecție 1,25 deoarece transformarea acestuia în 2-clorantrachinonă nu are loc complet.

2.1.3.2. **Determinarea cantitativă a acidului antrachinon-2-sulfonic (sare de sodiu).** Produsul tehnic poate conține sub formă de impurități cantități mici

de antrachinonă, antrachinon-1-sulfonat de sodiu și antrachinondisulfonați de sodiu. Pentru analiză se lucrează cu produs uscat.

Principiul metodei. După filtrarea suspensiei apoase rezultate prin încălzirea unei probe de produs în apă, pentru separarea unor mici cantități de antrachinonă (insolubilă în apă), se precipită acidul antrachinon-2-sulfonic sub formă de sare de 2-toluidină (precipitare aproape completă), care se filtrează. Acizii antrachinonsulfonici (mono și disulfonici — săruri de sodiu) trecuți în filtrat se transformă în clorantrachinonele corespunzătoare prin încălzire cu clorat de sodiu și acid clorhidric, acestea se separă prin filtrare și apoi se determină clorul legat organic, pe baza căruia se poate calcula raportul monoclorantrachinonă/diclorantrachinonă.

Pentru determinarea acidului antrachinon-1-sulfonic (existent ca sare de sodiu) se transformă întîi toți acizii antrachinonsulfonici în clorantrachinonele corespunzătoare prin încălzire cu clorat de sodiu în mediu acid. Amestecul de clorantrachinone obținut se tratează cu piperidină, cînd numai 1-clorantrachinona se transformă în sare de piperidiniu solubilă în mediu apos acid; aceasta se separă prin filtrare de celelalte produse insolubile, apoi se transformă în N-1-antrachinonilpiperidină insolubilă (M=291) prin încălzirea filtratului cu soluție de hidroxid de sodiu.

a) *Determinarea cantitativă a antrachinonei libere.* O cantitate cîntărită ex act de 10 g produs tehnic uscat, fin pulverizat, se încălzește la 95° în 500 ml apă pentru dizolvarea antrachinon-2-sulfonatului de sodiu și a sărurilor de sodiu ale celorlalți acizi antrachinonsulfonici existenți. Se filtrează apoi amestecul fierbinte pe un filtru nuce mic, acoperit cu azbest și se spală precipitatul pe filtru cu 100 ml apă fierbinte (*). Antrachinona rămasă pe filtru se dizolvă prin adăugare de piridină fierbinte, filtratul piridinic cules într-un mic vas de trompă se transferă cantitativ într-un balon de 2 l (prin spălare cu apă,) de unde se antrenează piridina cu vapori de apă, după care se adaugă cîteva picături de soluție de HCl, se răcește suspensia la 5°, se filtrează printr-un creuzet filtrant în prealabil cîntărit, se spală precipitatul cu apă distilată, se usucă la 100° și se cîntărește. Se calculează apoi prin diferență cantitatea de antrachinonă (m_1 g) conținută în cele 10 g de produs tehnic luate pentru analiză.

b) *Determinarea cantitativă a acizilor antrachinonsulfonici (mono și disulfonici).* Filtratul apos(*) de la separarea antrachinonei, corespunzător celor 10 g de produs tehnic luate pentru analiză, se introduc într-un balon cotat de 1 l, cu posibilitate de agitare a conținutului acestuia, se completează cu apă pînă la 950 ml, se încălzește la fierbere și se adaugă sub agitare (scuturare) 50 ml soluție de clorhidrat de 2-toluidină (Pentru prepararea unei astfel de soluții se tratează 138 g 2-toluidină cu 150 ml acid clorhidric 36% și se completează cu apă pînă la volumul de 1000 ml). Se lasă apoi amestecul să se răcească la 20°, după care se agită 2 h; precipită antrachinon-2-sulfonatul de 2-toluidină, care se filtrează pe o pîlnie cu frită în prealabil cîntărită, se tasează bine, se spală cu apă de 0—2°, se usucă la 70—80° și se cîntărește obținîndu-se astfel m_2 g de produs. În filtrat rămîne o foarte mică cantitate de acid antrachinon-2-sulfonic, întreaga cantitate de acid antrachinon-1-sulfonic și toți ceilalți acizi antrachinondisulfonici, parțial legați de excesul de 2-toluidină. Acest filtrat se alcalinizează cu soluție de NaOH pentru eliberarea excesului de 2-toluidină, apoi se concentrează prin încălzire la fierbere pînă ajunge la

volumul de 200 ml; 2-toluidina este antrenată de vaporii de apă. Deoarece în cursul acestei operații se separă și mici cantități de impurități, se filtrează amestecul pe o nuce mică acoperită cu azbest și se spală reziduul pe filtru cu apă fierbinte. Filtratul se neutralizează cu soluție HCl 36% (p.a.), apoi se adaugă 28 g (25 ml) soluție HCl 24%, 22,8 g (20 ml) soluție H_2SO_4 20% și 34,4 (30 ml) soluție $NaClO_3$ 20% și se încălzește 2 h la reflux. În continuare, amestecul se mai încălzește 10 h la reflux, picurînd concomitent (prin refrigerent) încă 85,8 g (75 ml) soluție Na_3ClO_3 pînă ce transformarea acizilor antrachinonsulfonici în clorantrachinonele corespunzătoare este completă. Final, amestecul se răcește la 0—5° și se filtrează suspensia pe un creuzet filtrant (necîntărit). În cîteva picături luate din filtrant, alcalinizate cu soluție de NaOH și apoi tratate cu ditionit de sodiu, se controlează absența acizilor antrachinonsulfonici; nu trebuie să se observe apariția unei colorații roșii (leucoderivați ai acestora), în caz contrar fiind necesară concentrarea filtratului prin fierbere pînă la volumul de 150 ml, după care se mai adaugă $NaClO_3$ și se încălzește încă un timp la fierbere, se răcește la 0—5° și se filtrează pe același creuzet filtrant. Amestecul de clorantrachinone din creuzetul filtrant se dizolvă cantitativ prin adăugare de piridină fierbinte, culegînd filtratul într-un vas de trompă de 250 ml, apoi soluția piridinică se aduce cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon de 2 l, după care piridina se antrenează cu vapori de apă, se adaugă cîteva picături de soluție de HCl, se răcește suspensia la 5°, se filtrează pe un creuzet filtrant în prealabil cîntărit, se spală reziduul cu apă pe filtru, se usucă la 100° și se cîntărește. Se calculează apoi prin diferență cantitatea de clorantrachinone obținută (m_3 g)[1]. Din aceasta se va lua o probă de 1 g, cîntărită exact și se va determina conținutul de clor legat organic, de exemplu prin *metoda Baubigny-Chavanne* (v. cap. 2.2.3). Dacă v reprezintă numărul de ml de soluție $AgNO_3$ 0,1 n consumați la titrarea ionului de clor provenit din 1 g amestec de clorantrachinone m_3, atunci cantitatea totală de clor din m_3 va fi $v \cdot m_3 \cdot 0{,}0035$ g. Cunoscînd rapoartele $m_{clor}/m_{monoclorantrackinonă} = 0{,}1463$ și $m_{clor}/m_{diclorantrachinonă} = 0{,}2563$, precum și raportul dintre cantitatea de clor din m_3 și cantitatea de clorantrachinone m_3, se poate determina conținutul de monoclorantrachinone și de diclorantrachinone din m_3,

c) *Determinarea cantitativă a acidului antrachinon-1-sulfonic.* O cantitate cîntărită exact, de 10 g produs tehnic uscat, fin pulverizat, se încălzește 2 h la reflux într-un balon de 2 l, cu o soluție reparată prin amestecarea a 29 g (25 ml) acid clorhidric 36% cu 28,5 g (25 ml) acid sulfuric 20%, 34,4 g (30 ml) soluție $NaClO_3$ și 300 ml apă, apoi amestecul se mai încălzește 15 h la reflux, picurînd concomitent (prin refrigerent) încă 171,8 g (150 ml) soluție $NaClO_3$ 20%, pînă ce transformarea acizilor antrachinonsulfonici în clorantrachinonele corespunzătoare este completă (probă cu $Na_2S_2O_4$ în filtratul unei mici probe alcalinizat cu soluție de NaOH, cînd nu trebuie să apară o coloratie roșie; v. teste asemănătoare la determinările anterioare). Final, amestecul se răcește la 0—5° și se filtrează suspensia pe o pîlnie cu frită în prealabil cîntărită, se spală precipitatul cu apă distilată, se usucă la 100° și se cîntărește. Se calculează apoi prin diferență cantitatea de amestec de clorantrachinone (m_4 g) corespunzătoare întregului amestec de acizi antrachinonsulfonici în cele 10 g de produs tehnic luate pentru analiză. O cantitate cîntărită exact de 5 g ames-

[1]) Se înmulțește cu factorul de corecție 1,013 ca și în cazurile anterioare.

tec de clorantrachinone (m_4 g) se încălzește 0,5 h la reflux (fierbere moderată) cu 51,6 g (60 ml) piperidină (p.a.), într-un balon *Erlenmeyer* de 750 ml avînd semn la 500 ml și prevăzut cu refrigerent cu șlif. Se diluează apoi amestecul cu 100 ml apă și 100 ml metanol și se tratează cu atenție cu 112 g (100 ml) soluție HCl 24%, după care se completează cu apă pînă la volumul de 500 ml și se încălzește la fierbere scurt timp, apoi se agită 3—4 h la 20°, se filtrează pe un filtru mare cu $D = 12$ cm, iar reziduul se spală pe filtru cu o soluție preparată prin amestecarea a 11,2 g (10 ml) acid clorhidric 24% cu 250 ml apă. Filtratul ((limpede) conținînd sarea de piperidiniu (solubilă) ce provine de la 1-clorantrachinonă, se transferă cantitativ (prin spălare cu apă într-un balon de 3 l, se alcalinizează cu 111 g (75 ml) soluție NaOH 44% și se antrenează piperidina cu vapori de apă. Se răcește suspensia la 0—5°, se filtrează pe o pîlnie cu frită cu $D = 7$ cm, cîntărită în prealabil, se spală precipitatul cu apă distilată, se usucă la 100° și se cîntărește. Se calculează apoi prin diferență masa reziduului (m_5 g) care reprezintă N-1-antrachinonilpiperidină.

Notînd cu $C_1 = \%$ antrachinonă, $C_2 = \%$ acid antrachinon-1-sulfonic, $C_3 = \%$ acizi antrachinondisulfonici și $C_4 = \%$ acid antrachinon-2-sulfonic, rezultă după calculele necesare:

$$C_1 = 10\, m_1;$$
$$C_2 = 2{,}004\ (m_5 - 0{,}08) \cdot m_4;$$
$$C_3 = 0{,}429\ v \cdot m_3 - 17{,}69\ m_3;$$
$$C_4 = 7{,}288\ m_2 + 27{,}7\ m_3 - 0{,}383\ v \cdot m_3 - C_2.$$

Notă. 0,08 reprezintă un factor de corecție pentru cantitatea (g) foarte mică de 2-clorantrachinonă care se transformă în sare de piperidiniu solubilă, ce trece în filtrat.

2.1.3.3. Determinarea cantitativă a acidului antrachinon-1,5-disulfonic (sare disodică).

Principiul metodei. Acizii antrachinondisulfonici existenți ca săruri de sodiu în pasta umedă rezultată la prepararea antrachinon-1, 5-disulfonatului de sodiu se transformă în diclorantrachinonele corespunzătoare, acestea se purifică în prealabil prin extracție cu clorbenzen, după care conținutul de substanță pură (1,5-diclorantrachinonă) se determină prin recristalizare din clorbenzen. Se prezintă în continuare etapele succesive de lucru ale analizei.

a) O cantitate cîntărită exact de 100 g din pasta umedă de produs se usucă la 130°, obținîndu-se m_1 [g] substanță uscată; deci m_1 = concentrația % a pastei umede în substanțe nevolatile, iar $100 - m_1$ = umiditatea % a pastei umede.

b) O cantitate cîntărită exact de 15 g din proba uscată (m_1) se încălzește 0,5 h la reflux într-un balon de 2 l cu o soluție obținută prin amestecarea a 56 g (50 ml) acid clorhidric 24% , cu 28,5 g (25 ml) acid sulfuric 20%, 30 ml soluție $KClO_3$ (dintr-o cantitate preparată prin dizolvarea a 50 g $KClO_3$ în 900 ml apă) și 300 ml apă. În continuare, amestecul se mai încălzește 6—8 h la reflux, picurînd concomitent (prin refrigerent) încă 150 ml soluție $KClO_3$ de aceeași concentrație ca și cea anterioară, după care se mai adaugă (prin refrigerent) 40 ml soluție $KClO_3$ de același fel și se lasă masa în repaus 12 h, apoi se filtrează suspensia[1] rezultată, pe o p lnie du frită, în prealabil cîntărită,

[1] Cîteva picături din filtrat alcalinizate cu soluție de NaOH și tratate cu $Na_2S_2O_4$ nu trebuie să formeze o coloraţie roșie (leucoderivați ai acizilor antrachinondisulfonici netransformați).

avînd $D = 7$ cm, se spală precipitatul cu apă, se usucă la 100° și se cîntărește. Se calculează după aceasta prin diferență cantitatea de reziduu solid m_2 [g], ce conține amestecul de diclorantrachînone.

Notă. Deoarece transformarea acizilor antrachinondisulfonici în clorantrachinonele corespunzătoare nu are loc complet, cantitatea de reziduu solid m_2 obținută se va înmulți cu factorul de corecție 1,013.

c) Din reziduul uscat obținut (m_2 g) se iau exact 6 g și se extrag diclorantrachinonele într-un aparat *Soxhlet* cu 200 ml clorbenzen, care se scurge într-un balon de unde se antrenează apoi clorbenzenul cu un curent puternic de vapori de apă. Suspensia rămasă în balon se lasă să se răcească, se filtrează pe o pîlnie cu frită în prealabil cîntărită, avînd $D = 7$ cm, se spală precipitatul cu apă distilată, se usucă la 100° și se cîntărește. Se calculează apoi prin diferență cantitatea de diclorantrachinone (m_3 [g]) extrasă cu clorbenzen.

d) Din amestecul de diclorantrachinone purificat (m_3 g) se cîntăresc exact 5 g și se dizolvă în 50 ml clorbenzen prin fierbere, într-un balon *Erlenmeyer* de 300 ml, se lasă apoi amestecul să se răcească încet și se agită 12 h la 20° într-un termostat; prin aceasta are loc cristalizarea 1,5-diclorantrachinonei, iar în soluție rămîn celelalte diclorantrachinone. Se filtrează suspensia printr-un filtru cutat și se iau 25 ml din filtratul clorbenzenic (reprezintă 1/2 din totalul de lichid) care se introduc într-un balon de 1 l, din care se antrenează clorbenzenul cu un curent puternic de vapori de apă. Suspensia rămasă în balon se răcește într-o baie cu apă, se filtrează pe un creuzet filtrant, cîntărit în prealabil, se spală precipitatul cu apă, se usucă la 100° și se cîntărește. Se calculează apoi prin diferență cantitatea de reziduu solid (m_4 g); $2\,m_4$ va reprezenta deci cantitatea (g) de diclorantrachinone izomere din 5 g de amestec m_3 de clorantrachinone purificat.

e) Se determină punctul de topire al diclorantrachinonei nepurificată (m_2) și cel al amestecului de diclorantrachinone izomere (m_4), pentru a fi comparate (verificate) cu cele de la analizele șarjelor de fabricație corect executate.

Notînd cu $C_1 = \%$ echivalentul în antrachinonă ($M = 208$) al amestecului de diclorantrachinone ($M = 277$) m_3, $C_2 = \%$ echivalentul în antrachinonă al 1,5-diclorantrachinonei (purificate), $C_3 = \%$ acid antrachinon-1,5-disulfonic ($M = 368$) în substanța uscată m_1 și $C_4 = \%$ acid antrachinon-1,5-disulfonic în pasta umedă de produs analizat, rezultă următoarele relații:

$$C_1 = \frac{m_2 \cdot m_3 \cdot 1{,}013 \cdot 100 \cdot 208}{6 \cdot 10 \cdot 277} = 1{,}264\ m_2 \cdot m_3;$$

$$C_2 = \frac{(5 - 2m_4 - 0{,}314)}{5} \cdot 1{,}264 m_2 \cdot m_3 = 0{,}2528(5 - 2\,m_4 - 0{,}314) \cdot m_2 \cdot \cdot m_3;$$

$$C_3 = \frac{368}{208} C_2 = 1{,}769\ C_2;$$

$$C_4 = \frac{C_3}{m_1}$$

Notă. 1,013 reprezintă factorul de corecție pentru transformarea incompletă a acizilor antrachinondisulfonici în diclorantrachinone; 0,314 este corecția pentru cantitatea (g) de diclorantrachinone izomere care nu se elimină în operația de la punctul d).

2.2 DETERMINAREA CANTITATIVĂ A ARILHALOGENODERIVAȚILOR

2.2.1. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A HALOGENULUI PRIN METODA ARDERII SUBSTANȚEI ORGANICE ÎN ATMOSFERĂ DE OXIGEN

Metoda este simplă și se poate folosi în cazul compușilor aromatici solizi cu halogenul (clor, brom, iod) legat atît la nucleu, cît și în catenă alifatică.

Determinarea se efectuează într-un balon conic de 250 ml, prevăzut cu dop rodat, de care este sudată o sîrmă de platină care se termină cu o rețea (grilă) mică tot din platină; această rețea trebuie să fie amplasată aproximativ în centrul balonului. Se toarnă în balon 20—40 ml soluție diluată de NaOH (sau de KOH) și cîteva picături de soluție de H_2O_2; lichidul nu trebuie să vină în contact cu rețeaua de platină. O cantitate de circa 0,2 g arilhalogenoderivat fin pulverizat, cîntărită exact, se depune pe o bucată de hîrtie de filtru care nu lasă cenușă în urma arderii și se înfășoară în aceasta. Bucata de hîrtie de filtru trebuie tăiată în prealabil în așa fel, încît după înfășurarea probei să rămînă în afară o fîșie de aproximativ 15—20 mm. Se scoate dopul de la balon, se așează pe rețea hîrtia de filtru conținînd substanța, se umple balonul cu oxigen de la o butelie, se aprinde fîșia de hîrtie la capăt și se fixează foarte repede dopul în gîtul balonului; substanța și hîrtia ard cu flacără vie. În acest timp dopul balonului se ține apăsat cu mîna pentru a nu fi împins în afară de gazele rezultate în urma arderii. Final, cînd arderea este terminată, se scutură balonul de cîteva ori, apoi se deschide prin scoaterea dopului și se încălzește amestecul pentru descompunerea H_2O_2. După răcirea soluției de halogenură de sodiu (sau de potasiu) formată, se determină cantitativ ionul de halogen prin metoda obișnuită (*metoda V o l h a r d*): tratare cu soluție de $AgNO_3$ pentru precipitarea halogenurii de argint, apoi dozarea excesului de $AgNO_3$ prin titrare cu soluție de NH_4SCN.

În paralel se efectuează o probă de control fără arilhalogenoderivat, în scopul verificării prezenței de halogen în hîrtia de filtru și dacă este cazul se introduce în calcul corecția corespunzătoare.

2.2.2. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A HALOGENULUI DIN SUBSTANȚELE ORGANICE DUPĂ METIDA S t e p a n o v

Metoda se bazează pe reducerea cu sodiu a unei soluții alcoolice de substanță organică care conține halogen (clor, brom) legat atît la nucleu, cît și în catena laterală; în urma acestui proces (complicat și insuficient studiat) rezultă halogenură de sodiu, care în continuare se dozează în modul obișnuit.

O cantitate de circa 0,2 g arilhalogenoderivat, cîntărită exact, se introduce într-un balon *E r l e n m e y e r* de 250 ml împreună cu 30 ml etanol absolut. Se atașează la balon un refrigerent ascendent lung (75 cm), iar balonul se așează într-o baie cu apă și se încălzește la fierbere pentru dizolvarea substanței. După aceasta, se adaugă cu foarte mare atenție, prin capătul superior al refrigerentului, în decurs de 10—20 min, bucățele foarte mici de sodiu, într-o cantitate de aproximativ 20 de ori mai mare (în g) față de substanța

luată în analiză. Dacă dizolvarea sodiului nu este completă, se mai adaugă cîțiva ml de etanol absolut. Final, cînd sodiul s-a dizolvat complet, amestecul se răcește la 20° și se diluează cu 100—125 ml apă, se adaugă 2—3 picături de soluție de *fenolftaleină* și soluție de HNO_3 70% pînă la reacție pozitivă față de *hîrtie roșu Congo*, apoi 50 ml soluție $AgNO_3$ 0,1 n, după care se dozează excesul de $AgNO_3$ cu soluție de NH_4SCN 0,1 n, adăugîndu-se și 5 ml soluție 10% de alaun feric amoniacal (dă o coloratie roșie cu NH_4 SCN în exces).

Conținutul procentual ($\%C_h$) de halogen în substanța analizată se calculează cu relația:

$$\% C_h = \frac{E(V \cdot f - V' \cdot f')}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luat pentru analiză; E — masa [g] de halogen echivalentă cu 1 ml soluție $AgNO_3$ 0,1 n sau cu 1 ml soluție NH_4SCN 0,1 n (în cazul clorului $E = 0{,}0035453$ g, iar în cazul bromului $E = 0{,}0079904$ g); V — volumul [ml] soluției de $AgNO_3$ 0,1 n adaugată (50 ml); f — factorul de corecție al concentrației soluției de $AgNO_3$; V' — volumul [ml] soluției de NH_4SCN 0,1 n consumată la titrarea excesului de $AgNO_3$; f' — factorul de corecție al concentrației soluției de NH_4SCN.

2.2.3. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A HALOGENULUI DIN SUBSTANȚELE ORGANICE PRIN METODA Baubigny-Chavanne

Metoda se bazează pe oxidarea substanței organice (solide) cu amestec oxidant sulfocromic, în urma căreia se degajă halogen (clor sau brom) în formă gazoasă, care se absoarbe într-o soluție de sulfit de sodiu, din care poate fi dozat apoi, după o prealabilă acidulare cu acid azotic, fie volumetric, fie gravimetric. La amestecul oxidant se adaugă și o mică cantitate de azotat mercuric, pentru a împiedica formarea și degajarea, la încălzire, de clorură (sau bromură) de cromil volatilă, care de asemenea se absoarbe în soluția de sulfit de sodiu și poate deranja dozarea ulterioară a halogenului. În cazul prezenței iodului în molecula substanței organice, acesta este oxidat la acid iodic, care rămîne ca atare în amestecul oxidant.

Aparatul cu care se efectuează determinarea (fig. 2.1) se compune dintr-un balon de sticlă *1* de circa 150 ml, avînd un gît lung *2* prevăzut cu șlif *3*, la care este fixat un dispozitiv de absorbție prin intermediul dopului cu șlif *4*. Prin acest dop trece un tub lung 5 care ajunge pînă aproape de fundul balonului *1* și care la exterior este îndoit în unghi drept formînd o ramură orizontală. Din dopul *4* pornește o conductă tubulară laterală *6* de ieșire a gazelor, care trece printr-o serie de bule sferice legate între ele de asemenea prin conducte tubulare: o bulă de siguranță *7*, trei bule de absorbție *8*, *9* și *10* care conțin soluție de sulfit de sodiu și o altă bulă de siguranță *11* care are un tub vertical legat printr-un manșon (furtun) scurt de cauciuc 13 de coada unei mici pîlnii de picurare *14*.

Modul de lucru. În balonul *1* se introduc 45 ml acid sulfuric 93% p.a, 9 g dicromat de potasiu p.a. și 1 g azotat mercuric p.a., toate trei substanțele lipsite de halogen. Se încălzește amestecul sub agitare (scuturare) frecventă pentru ca dicromatul de potasiu să „se dizolve" în acidul sulfuric, iar azotatul mercuric să se transforme în sulfat mercuric insolubil care se dispersează în

masa lichidă; final, se răcește la 20° amestecul rezultat, de asemenea sub agitare (scuturare) frecventă.

În dispozitivul de absorbție se introduce din pîlnia de picurare *14* prin tubul *12*, un amestec format din 17,5 g (15 ml) soluție NaOH 15% și 12 g (10 ml) soluție $NaHSO_3$ 20%, ambele soluții fiind lipsite de halogen; printr-o aplecare la dreapta și la stînga a dispozitivului de absorbție se distribuie în mod egal soluția de sulfit de sodiu în cele trei bule de absorbție *8*, *9* și *10*.

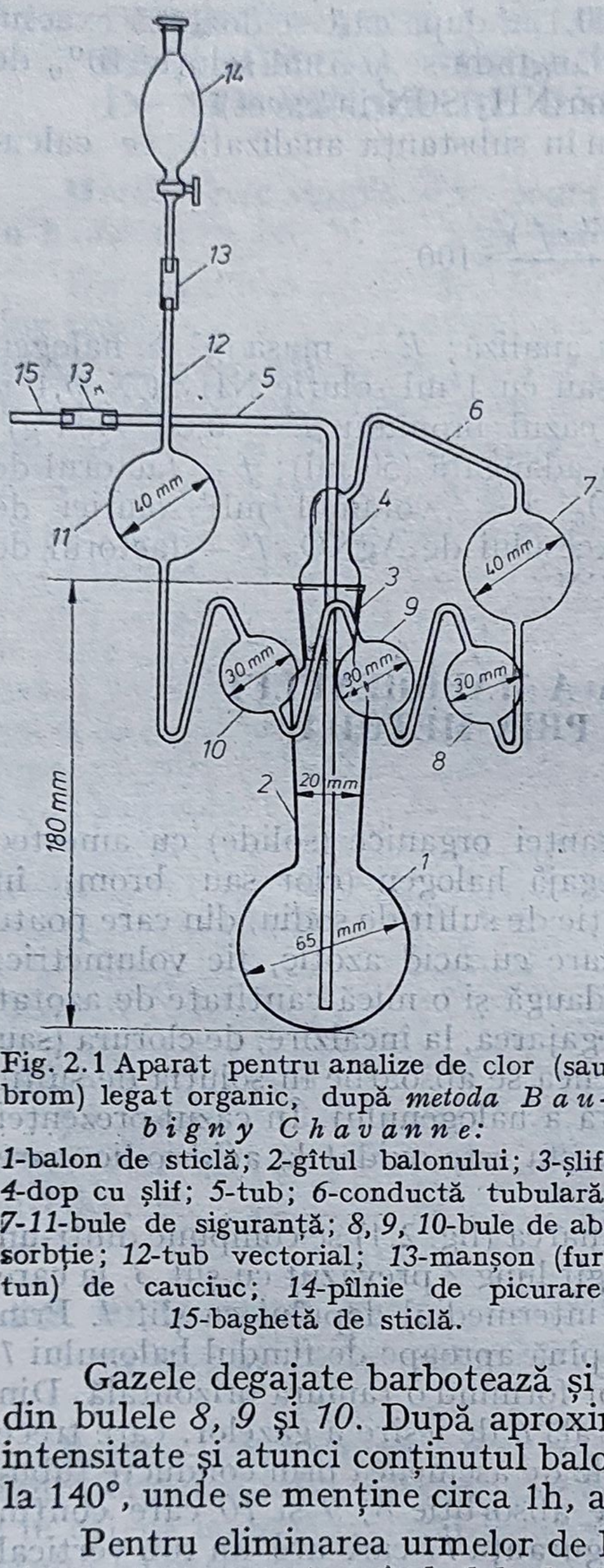


Fig. 2.1 Aparat pentru analize de clor (sau brom) legat organic, după *metoda Baubigny Chavanne:*
1-balon de sticlă; *2*-gîtul balonului; *3*-șlif; *4*-dop cu șlif; *5*-tub; *6*-conductă tubulară; *7-11*-bule de siguranță; *8*, *9*, *10*-bule de absorbție; *12*-tub vectorial; *13*-manșon (furtun) de cauciuc; *14*-pîlnie de picurare; *15*-baghetă de sticlă.

Se desprinde pîlnia de picurare *14* de tubul *13* și se astupă capătul exterior al tubului 5 cu o baghetă de sticlă *15*, prin intermediul unui mic manșon (furtun) de cauciuc *13*.

Se cîntărește exact, la balanța analitică, într-o fiolă (nacelă) mică cilindrică de sticlă (diametrul 10 mm, înălțimea ≈ ≈ 20 mm), cîntărită în prealabil, o cantitate de circa 0,5 g substanță (solidă) de analizat (*m*). Se aruncă cu atenție această fiolă prin gîtul *2* în lichidul oxidant rece din balonul *1*, se fixează repede dopul cu șlif *4* (udat pentru etanșare cu acid sulfuric concentrat, nu cu vaselină!) și se scutură balonul *1* pentru a face ca fiola să se cufunde în lichid. Degajarea de gaze (CO_2 și halogen) începe chiar la temperatură joasă, iar masa se încălzește de la sine.

Dacă încălzirea este prea puternică se răcește balonul *1* cu apă rece pentru a se evita umflarea și ambalarea masei, cu degajare de clorură de cromil (galbenă) care se depune prin condensare pe gîtul *2* al balonului, pierzîndu-se în acest fel o parte din clor.

Gazele degajate barbotează și sînt absorbite în soluția de sulfit de sodiu din bulele *8*, *9* și *10*. După aproximativ 0,5 h reacția de oxidare slăbește în intensitate și atunci conținutul balonului *1* se încălzește pe o baie de ulei pînă la 140°, unde se menține circa 1h, agitînd (scuturînd) cu intermitență balonul.

Pentru eliminarea urmelor de halogen (clor sau brom) dizolvate în lichid și antrenarea acestora în bulele de absorbție, se procedează după cum urmează. Se destupă capătul tubului 5 scoțînd bagheta *15*, iar la capătul tubului *12* se fixează din nou pîlnia de picurare *14* cu ajutorul manșonului de cauciuc *13*. Gîtul pîlniei de picurare *14* se leagă prin intermediul unui dop și furtun de cauciuc la o trompă de vid, prin care se aspiră gazele din aparat creînd un curent de aer ce intră prin tubul 5 și barbotează în lichidul din balonul *1* și în cel din bulele de absorbție *8*, *9* și *10*; cu ajutorul robinetului pîlniei de picurare *14*

se reglează admisia curentului de aer, astfel încît acesta să fie moderat și să nu antreneze soluția de sulfit de sodiu, pîlnia de picurare *14* avînd și rolul de a reține eventualele picături fine de lichid antrenat. Operația de trecere a curentului de aer prin aparat durează 1 h, temperatura băii cu ulei fiind menținută la 140°.

În continuare, se lasă să se răcească la 20° conținutul balonului *1*, după care se desprinde dispozitivul de absorbție prin scoaterea dopului *4* din gîtul *2* al balonului *1* și se desface legătura pîlniei de picurare *14* cu trompa de vid. Se spală tubul 5 cu jeturi de apă distilată (dintr-o piesă) pentru îndepărtarea soluției acide aderente, atît în interior, prin introducerea apei pe la capătul exterior al tubului 5, cît și peretele exterior al părții verticale a acestui tub care s-a aflat cufundat în lichidul din balonul *1*. Se introduce apoi dispozitivul de absorbție în poziție verticală într-un pahar de 1 l , înalt, iar prin pîlnia de picurare *14* se toarnă cîte puțină apă distilată și se suflă (cu gura) prin gîtul pîlniei de picurare pentru golirea conținutului bulelor de absorbție *8*, *9* și *10* în pahar. Operația se repetă de cîteva ori pentru eliminarea completă a conținutului bulelor de absorbție, volumul lichidului din pahar ajungînd la circa 300 ml. Acest lichid, conținînd sulfit de sodiu (excesul neconsumat), carbonat de sodiu și halogenură (clorură sau bromură) de sodiu, se acidulează cu 8 ml soluție HNO_3 70 % p.a. și se fierbe pentru eliminarea bioxidului de sulf (și CO_2) care ar deranja în operația de dozare a halogenului ce se efectuează mai departe; totodată volumul lichidului se aduce prin fierbere la circa 150 ml(*).

Determinarea cantitativă volumetrică a clorului (sau a bromului). Soluția obținută (*) se aduce la pH = 7—8 prin adăugare de soluție NaOH p.a. și se transferă cantitativ, prin spălarea paharului cu apă distilată, într-un balon cotat de 250 ml, care după răcire la 20° se aduce la semn prin adăugare de apă distilată, apoi se dozează clorul (sau bromul) după *metoda Mohr*. Pentru aceasta se iau cu pipeta 50 ml de soluție, se introduc într-un pahar, se adaugă 2 ml soluție saturată de cromat de potasiu p.a. și se titrează cu soluție $AgNO_3$ 0,1 n pînă ce culoarea virează de la galben pur la portocaliu. Pentru a se observa mai bine virajul de culoare, se face într-un alt pahar un volum egal de soluție de NaCl la care s-au adăugat de asemenea 2 ml de soluție saturată de cromat de potasiu p.a. și ceva $AgNO_3$, astfel încît să nu se ajungă la viraj și se compară culoarea acesteia cu cea a probei care se titrează.

Dacă se consumă V ml soluție de $AgNO_3$ 0,1 n, avînd factorul f de corecție al concentrației, atunci cantitatea de clor m_{Cl} [mg] din proba luată inițial pentru analiză (m) cu ajutorul aparatului descris mai sus, va fi:

$$m_{Cl} = 5 \cdot 0{,}0035453 \cdot V \cdot f \text{ [g]},$$

respectiv în cazul determinării cantitative a bromului:

$$m_{Br} = 5 \cdot 0{,}0079904 \cdot V \cdot f \text{ [g]}.$$

2.2.4. ANALIZA CLORBENZENULUI TEHNIC

Analiza clorbenzenului tehnic constă în determinarea densității acestuia, a conținutului în benzen și în policlorderivați; prin diferență se calculează apoi conținutul în benzen pur al probei analizate.

Pentru determinarea conținutului în benzen și în policlorderivați se distilă o probă de produs tehnic, în prealabil uscată cu $CaCl_2$ și cîntărită exact, apoi se cîntăresc fracțiunile ce se obțin și se determină densitatea acestora.

Modul de lucru. Într-un balon de 50 ml, în prealabil uscat și cîntărit, se introduc circa 300 ml clorbenzen tehnic anhidru. Se cîntărește balonul cu clorbenzenul introdus în acesta, apoi se atașează un deflegmator de 600—700 mm lungime, terminat la capătul superior cu un refrigerent descendent, unde este fixat și un termometru. Se încălzește conținutul balonului la fierbere, pe baie de aer (sită), iar distilarea se conduce astfel încît să se culeagă 4—4,5 ml /min. Se culege o primă fracțiune (70—80ml) într-un balon uscat și cîntărit în prealabil, apoi o a doua fracțiune într-un balon pînă ce în vasul din care s-a făcut distilarea rămîn aproximativ 70—80 ml lichid. După răcire la 20^0 se cîntărește prima fracțiune și cea rămasă în balonul din care s-a făcut distilarea și se determină densitatea pentru fiecare în parte cu ajutorul picnometrului.

Conținutul procentual ($\%C'_b$) în benzen al primei fracțiuni de la distilare, reprezentînd m_1 [g], se determină cu ajutorul datelor din tabelul 2.1, iar conținutul procentual ($\%C'_p$) al fracțiunii rămase în balonul din care s-a făcut distilarea, reprezentînd m_2 [g], se determină cu ajutorul datelor din tabelul 2.2.

Tabelul 2.1.

Conținutul în benzen al primei fracțiuni de la distilarea clorbenzenului tehnic, în funcție de densitate

Densitatea primei fracțiuni [g/ml]	Conținutul în benzen al primei fracțiuni C'_b[%]
1, 1123	0
1, 1097	1
1, 1043	3
1,0987	5
1,0934	7
1,0850	10

Tabelul 2.2

Conținutul în policlorderivați al fracțiunii rămase în balonul de la distilarea clorbenzenului tehnic, în funcție de densitate

Densitatea fracțiunii rămase în balon [g/ml]	Conținutul în policlorderivați al fracțiunii rămase în balon C'_p[%]
1, 1123	0
1, 1138	1
1, 1153	2
1, 1169	3
1, 1205	5
1, 1238	7
1, 1269	9
1, 1307	11
1, 1379	15
1, 1418	17

Conținutul procentual ($\%C_b$) în benzen al celor m [g] de clorbenzen tehnic luate inițial pentru analiză se calculează cu relația:

$$\%C_b = C'_b \frac{m_1}{m},$$

iar conținutul procentual ($\%C'_p$) în policlorderivați ai clorbenzenului tehnic se calculează cu relația:

$$\%C_p = C'_p \frac{m_2}{m}$$

Conținutul procentual ($\%C_{cb}$) în clorbenzen pur al clorbenzenului tehnic va fi deci:

$$\%C_{cb} = 100 - (\%C_b + \%C_p)$$

2.2.5. ANALIZA 4-CLOR-1,3-DINITROBENZENULUI TEHNIC

Analiza 4-clor-1,3-dinitrobenzenului tehnic constă în determinarea punctului de congelare al acestuia (pur are p. cong. = 50°) și a conținutului în 4-clor-1,3-dinitrobenzen pur. Determinarea conținutului în 4-clor-1,3-dinitrobenzen pur se bazează pe hidroliza clorului din molecula acestuia sub acțiunea unei soluții alcaline, urmată de determinarea cantitativă a ionului de clor după *metoda Volhard*.

Modul de lucru. O cantitate de 0,5—0,8 g de 4-clor-1,3-dinitrobenzen tehnic uscat (într-un exicator în vacuum peste $CaCl_2$), cîntărită exact (m), se introduce într-un balon de 500 ml, la care este atașat un refrigerent ascendent. Se adaugă 20—25 ml etanol (sau metanol) și 8,7g (8 ml) de soluție NaOH 8%. Se așază balonul cu proba de analizat deasupra unei băi cu apă la fierbere, astfel încît partea inferioară a balonului să se afle în vapori și se menține în acest fel 1 h, după care se răcește la 20°, se adaugă 150 ml apă, se adaugă soluție HNO_3 70% pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie roșu Congo*, apoi se adaugă 50 ml soluție $AgNO_3$ 0,1 n și se dozează excesul de $AgNO_3$ prin titrare cu soluție de NH_4SCN 0,1 n, în prezența a 2—3 ml soluție 10% de alaun feric amoniacal (dă o coloratie roșie cu NH_4SCN în exces). În paralel se efectuează o determinare de control pentru conținutul posibil de clor în reactivii utilizați, exact în aceleași condiții ca cele descrise mai sus și cu aceleași cantități de substanțe, însă fără 4-clor-1,3-dinitrobenzen (*proba oarbă*).

Conținutul procentual ($\%C_{cdb}$) de 4-clor-1,3-dinitrobenzen pur în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{cdb} = \frac{0{,}020255 \cdot (V' - V) \cdot f}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,020255—masa [g] de 4-clor-1,3-dinitrobenzen echivalentă cu 1 ml soluție NH_4SCN 0,1 n; V' — volumul [ml] soluției de NH_4SCN 0,1 n consumat de *proba oarbă*: V — volumul [ml] de soluție NH_4SCN 0,1 n consumat la titrarea excesului de $AgNO_3$; f — factorul de corecție al concentrației soluției de NH_4SCN.

În cazul în care după hidroliza clorului se obține o soluție puternic colorată (galbenă brună), care împiedică titrarea, aceasta se transferă cantitativ într-un balon cotat de 500 ml (spălînd cu apă balonul în care s-a efectuat hidroliza), se adaugă soluție HNO_3 70% pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie roșu Congo*, apoi 50 ml soluție $AgNO_3$ 0,1 n și se aduce volumul la semn cu apă. În continuare se agită balonul pînă ce clorura de argint precipitată se aglomerează, după care aceasta se filtrează printr-un filtru uscat într-un balon uscat, se iau 250 ml din filtrat, măsurați într-un balon cotat și se dozează excesul de $AgNO_3$ prin titrare cu soluție NH_4SCN 0,1 n, în prezența a 2—3 ml soluție 10% din alaun feric amoniacal. În paralel se efectuează și *proba oarbă* în aceleași condiții și cu aceleași cantități de substanțe, însă fără 4-clor-1,3-dinitrobenzen.

Conținutul procentual de 4-clor-1,3-dinitrobenzen în proba analizată se calculează cu relația arătată mai sus, dublînd valoarea obținută prin calcul.

2.2.6. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A CLORULUI DIN CATENA ALIFATICĂ A COMPUȘILOR AROMATICI DUPĂ METODA Schulze

Metoda se bazează pe faptul că halogenul din catena alifatică a compușilor aromatici, sub acțiunea azotatului de argint trece în clorură de argint, care apoi se dozează gravimetric

$$ArCH_2Cl + AgNO_3 \rightarrow ArCH_2ONO_2 + AgCl$$

Modul de lucru. Într-un balon prevăzut cu refrigerent cu reflux se introduc 0,5—2 g substanță cîntărită exact (m), se adaugă 50 ml soluție etanolică saturată de $AgNO_3$, se încălzește amestecul lichid pe o baie cu apă la fierbere, timp de cinci minute, după care se răcește la 20^0 conținutul balonului și se filtrează pe o pîlnie cu frită (G3 sau G4) în prealabil cîntărită. Se spală precipitatul (AgCl) pe filtru cu apă fierbinte care conține și o mică cantitate de HNO_3, apoi cu etanol, după care se usucă la 80—90^0 pînă la greutate constantă.

Conținutul procentual ($\%C_{Cl}$) de clor în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{Cl} = \frac{35,453}{143,32} \cdot \frac{m_{AgCl}}{m} \cdot 100 = 24,74 \frac{m_{AgCl}}{m},$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; m_{AgCl} — masa [g] clorurii de argint; 35,453 — masa atomică a clorului; 143,32 — masa moleculară a clorurii de argint.

2.3. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A ARILNITROZODERIVAȚILOR

2.3.1. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A 4-NITROZOFENOLULUI

a) Metoda reducerii cu praf de zinc și acid clorhidric urmată de diazotare. O cantitate de circa 10 g produs, cîntărită exact (m), se dizolvă în 26,6 g (20 ml) soluție NaOH 30% și se aduce cu apă la volumul de 250 ml (V_b) în balon cotat. Se iau cu o pipetă 50 ml (V_p) din soluția astfel preparată și se introduc într-un balon *Erlenmeyer* prevăzut cu dop, în care se introduce un tub vertical lung de 800 mm, funcționînd ca refrigerent ascendent. Se mai adaugă 20 ml apă și 20—25 ml soluție HCl 36%, apoi se adaugă la 20—25^0 porții mici de praf de zinc pînă la decolorarea masei, semn că nitrozoderivatul a fost redus la amină. După fiecare adăugare de praf de zinc se astupă repede balonul și se agită prin scuturare. Final se filtrează cantitativ amestecul pe un filtru *Büchner* pentru reținerea excesului de praf de zinc, care se spală cu apă pe filtru pentru trecerea completă a ionilor de clor în filtrat. Filtratul se diluează cu apă pînă la volumul de 300—350 ml, se adaugă 1—2

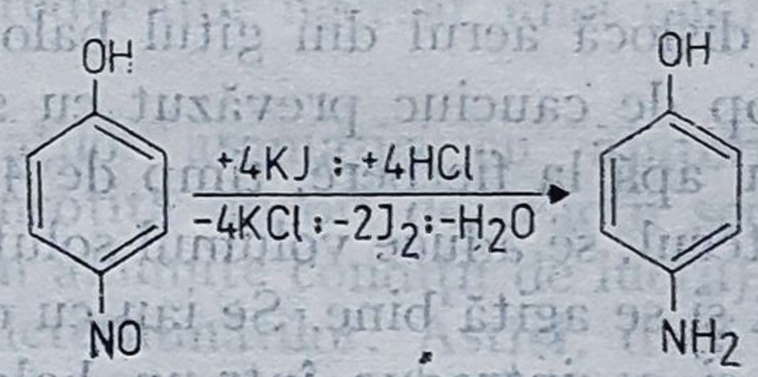
g KBr și se titrează cu soluție $NaNO_2$ 0,5 n pînă la reacție pozitivă față de *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 5 min de la ultima adăugare de soluție de nitrit.

Conținutul procentual ($\%C_{nf}$) de 4-nitrozofenol în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{nf} = \frac{0{,}12311 \cdot V \cdot n \cdot f}{m} \frac{V_b}{V_p} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,12311 — masa [g] de 4-nitrozofenol echivalentă cu 1 ml soluție $NaNO_2$ 1 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ consumat; n — normalitatea soluției de $NaNO_2$; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$; V_b — volumul [ml] balonului cotat (250 ml); V_p — volumul [ml] pipetei (50 ml).

b) *Metoda iodometrică.* Determinarea constă în reducerea 4-nitrozofenolului la 4-aminofenol conform ecuației



urmată de dozarea iodului format, cu soluție de tiosulfat de sodiu.

Modul de lucru. O cantitate de 5—7 g produs, cîntărită exact, se dizolvă într-o soluție preparată prin amestecarea a 111,5 g (100 m) soluție NaOH 10% cu 100 ml apă și se aduce cu apă la volumul de 500 ml într-un balon cotat (V_b).

Într-un balon de 250 ml, cu dop rodat, se introduce 1 g KJ, se adaugă 10 ml apă pentru dizolvare, 10 ml soluție HCl 36% și cu o pipetă 10 ml (V_p) din soluția alcalină de 4-nitrozofenolat de sodiu, se astupă balonul cu dopul și se lasă 2 h la întuneric, apoi se mai adaugă 200 ml apă și se titrează iodul format cu soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 n, în prezența a 2 ml de soluție de amidon 0,5%, pînă la dispariția culorii albastre. În paralel se efectuează o *probă oarbă*, în aceleași condiții și cu aceleași cantități de substanțe, însă fără adaos de soluție de 4-nitrozofenolat de sodiu.

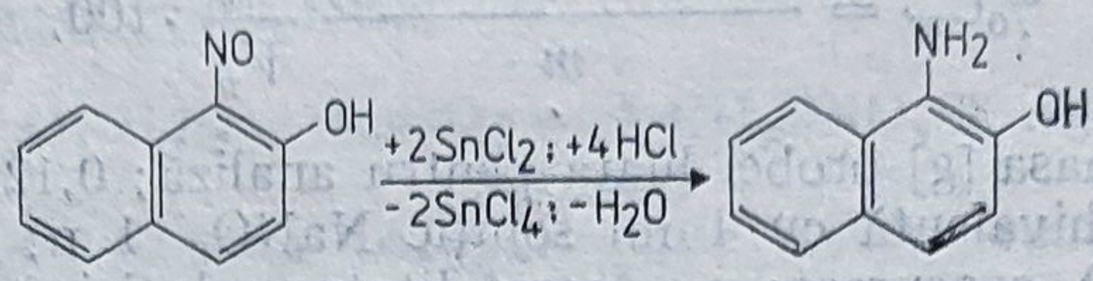
Conținutul procentual ($\%C_{nf}$) de 4-nitrozofenol în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{nf} = \frac{0{,}00307775 \cdot (V - V') \cdot f}{m} \frac{V_b}{V_p} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,00307775 — masa [g] de 4-nitrozofenol echivalentă cu 1 ml soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 n; V — volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat la titrarea iodului; V' — volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat de proba oarbă; V_b — volumul [ml] balonului cotat (500 ml); V_p — volumul [ml] pipetei (10 ml); f — factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$.

2.3.2. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A 1-NITROZO-2-NAFTOLULUI

Metoda constă în reducerea 1-nitrozo-2-naftolului cu clorură stanoasă (adăugată în exces) și acid clorhidric, conform ecuației de mai jos, urmată de dozarea excesului de clorură stanoasă cu iod.



Modul de lucru. O cantitate de aproximativ 1 g de produs, cîntărită exact (m), se dizolvă în 20 ml CH_3COOH în balon cotat de 100 ml (V_b), după care se adaugă dintr-o biuretă 30 ml soluție $SnCl_2$ 1 n, apoi 10 ml soluție HCl 36%. Se diluează amestecul cu apă proaspăt fiartă, umplînd balonul pînă aproape de gît, se dislocă aerul din gîtul balonului cu CO_2, se astupă repede balonul cu un dop de cauciuc prevăzut cu supapă *Bunsen* și se încălzește pe o baie cu apă la fierbere, timp de 45 min. După terminarea reducerii se răcește amestecul, se aduce volumul soluției la semn prin adăugare de apă proaspăt fiartă și se agită bine. Se iau cu o pipetă 25 ml (V_p) din soluția astfel preparată și se introduc într-un balon *Erlenmeyer*, se adaugă 204,8 (200 ml) soluție HCl 5% și 10 ml soluție de iod 0,1 n, apoi se titrează amestecul cu soluție de iod 0,1 n în prezența a 4—5 ml de soluție de amidon 0,5% pînă la apariția colorației albastre. După această determinare preliminară se repetă analiza, adăugînd într-un alt balon *Erlenmeyer*, în care se află alți 25 ml de soluție luați din balonul cotat, atîția ml de soluție de iod 0,1 n cîți au fost consumați în determinarea preliminară, se adaugă 4—5 ml soluție de amidon 0,5% și se titrează cu soluție de iod 0,1 n pînă la apariția colorației albastre. În paralel se efectuează o *probă oarbă*, în aceleași condiții și cu aceleași cantități de substanțe, însă fără adaos de 1-nitrozo-2-naftol.

Conținutul procentual ($\%C_{nn}$) de 1-nitrozo-2-naftol în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{nn} = \frac{0{,}004329 \cdot (V' - V) \cdot f}{m} \cdot \frac{V_b}{V_p} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,004329 — masa [g] de 1-nitrozo-2-naftol echivalentă cu 1 ml soluție de iod 0,1 n; V' — volumul [ml] soluției de iod 0,1 n consumat de *proba oarbă*; V — volumul [ml] soluției de iod 0,1 n consumat la titrarea excesului de $SnCl_2$; V_b — volumul [ml] balonului cotat (100 ml); V_p — volumul [ml] pipetei (25 ml); f — factorul de corecție al concentrației soluției de iod.

Notă. Rezultate mai precise la determinarea cantitativă a 1-nitrozo-2-naftolului se obțin prin metoda reducerii cu sulfat de vanadiu (v. cap. 2.4.2)

2.4. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A ARILNITRODERVAȚILOR[1)]

Pentru determinarea cantitativă a nitroderivaților aromatici se folosesc metode bazate pe reducerea grupei nitro la grupă amino, conform ecuației generale:

$$ArNO_2 + 6H \rightarrow ArNH_2 + 2H_2O$$

Agenții reducători utilizați în acest scop sînt de obicei: pulberea de zinc în mediu acid (HCl, CH_3COOH), clorura stanoasă în mediu de HCl, sărurile de titan trivalent ($TiCl_3$), sărurile de vanadiu bivalent (VSO_4) și de crom bivalent ($CrSO_4$), toate în mediu acid.

În cazul reducerilor cu pulbere de zinc în mediu acid se determină cantitativ amina rezultată, prin metoda titrării cu soluție de nitrit de sodiu, iar în cazul reducerilor cu săruri de staniu, titan, vanadiu sau crom, se determină consumul de agent reducător necesar unei anumite cantități de arilnitroderivat.

Reducerea nitroderivaților aromatici cu ajutorul agenților reducători mai sus-menționați este însoțită uneori de reacții secundare (în cazul unor anumiți compuși nitro și în anumite condiții de lucru), ceea ce poate conduce la rezultate eronate ale determinărilor. Astfel, dacă substanța reducătoare folosită nu este suficient de energică, iar mediul în care se lucrează are o concentrație mare de acid mineral și o temperatură ridicată, reacția de reducere este în parte concurată și depășită de o reacție de transpoziție care afectează stadiul intermediar de hidroxilaminderivat al reducerii nitroderivatului și în loc să aibă loc reducerea mai departe la amină, derivatul hidroxilaminic se transpune în *para*-aminohidroxiderivat; în cazul acidului clorhidric poate rezulta *para*-aminoclorderivat:

$$HArNO_2 + 4H \xrightarrow[-H_2O]{} HArNHOH \begin{cases} \xrightarrow{[H^+]} HOArNH_2 \\ \xrightarrow[-H_2O]{+HCl} ClArNH_2 \end{cases}$$

După cum se poate observa, în aceste cazuri consumul de agent reducător scade la 2/3 din cel normal, ceea ce deranjează atunci cînd determinarea cantitativă a arilnitroderivatului constă în măsurarea consumului de agent reducător necesar reducerii pînă la stadiul de amină. Se subînțelege că în cazul reducerilor cu pulbere de zinc în mediu acid reacțiile secundare prezentate, ce pot avea loc, nu deranjează mersul analizei, întrucît nu se determină cantitatea de agent reducător consumat, ci cantitatea de amină formată. De cele mai multe ori au loc reacții secundare în cazul reducerilor cu clorură stanoasă în mediu de HCl, de aceea o astfel de posibilitate de determinare se utilizează mai rar în practică. În cazul sărurilor de titan trivalent reacțiile secundare au loc într-o măsură mai mică și anume numai atunci cînd mediul este foarte acid. (Capacitatea reducătoare a sărurilor de titan

---

[1)] În acest capitol este inclusă analiza azoxibenzenului și a acidului azotic.

trivalent scade în mediu foarte acid). Nu au loc reacții secundare dacă se folosesc drept agenți reducători săruri de vanadiu bivalent sau de crom bivalent, în mediu acid, care sînt extrem de energici și în consecință se pot aplica la temperaturi mai joase (nefavorabile reacțiilor secundare). În mod frecvent se folosesc analizele prin reducere cu pulbere de zinc, cu triclorură de titan sau cu sulfat de vanadiu (VSO_4), toate în mediu acid.

2.4.1. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A NITRODERIVAȚILOR AROMATICI PRIN REDUCERE CU PULBERE DE ZINC ÎN MEDIU ACID, URMATĂ DE DIAZOTAREA AMINEI FORMATE

Reducerea nitroderivaților aromatici la amine cu pulbere de zinc se efectuează în mediu de acid clorhidric, acid acetic sau amestec al acestora. În cazul unei substanțe insolubile în apă, aceasta se dizolvă în prealabil în acid acetic, etanol sau într-un alt solvent potrivit, după care soluția obținută se amestecă cu un volum mare de apă și acid clorhidric, se adaugă pulbere de zinc (în exces față de cantitatea teoretic necesară), masa se încălzește apoi la reflux și se menține astfel pînă ce se decolorează (nitroderivatul este galben, iar amina este incoloră). Amestecul se filtrează pentru separarea zincului nereacționat, acesta se spală pe filtru nu apă (sau cu apă + solvent) pentru trecerea totală în filtrat a aminei, apoi în filtratele unite se determină cantitatea de amină (existentă ca sare) prin diazotare, în condiții dependente de natura acesteia, prin titrare cu soluție de nitit de sodiu avînd titru și factor de corecție al concentrației cunoscut.

2.4.2. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A NITRODERIVAȚILOR AROMATICI PRIN REDUCERE ÎN MEDIU ACID CU SĂRURI DE TITAN TRIVALENT, DE VANADIU BIVALENT SAU DE CROM BIVALENT

În acest scop se folosesc de obicei soluții apoase de $TiCl_3$, VSO_4 sau $CrSO_4$, ecuațiile generale de reducere fiind următoarele:

$$ArNO_2 + 6TiCl_3 + 6HCl \rightarrow ArNH_2 + 6TiCl_4 + 2H_2O$$

$$ArNO_2 + 6VSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow ArNH_2 + 3V_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

$$ArNO_2 + 6CrSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow ArNH_2 + 3Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

După cum se poate observa, în toate cazurile pentru 1 mol de mononitroderivat sînt necesari 6 moli de sare reducătoare. Toate aceste reduceri se efectuează în mediu acid de tărie corespunzătoare, după caz, iar dintre cele trei săruri reducătoare cea de titan este mai puțin energică. Triclorura de titan reduce mai bine un arilnitroderivat într-un mediu mai puțin acid, cînd este eliminat și pericolul apariției reacțiilor secundare de formare prin transpoziție a unui *para*-aminohidroxiderivat sau a unui *para*-aminoclorderivat, ceea ce ar determina un consum mai mic de agent reducător și ar conduce deci la un rezultat eronat. De aceea, la reducerile care se efectuează cu $TiCl_3$ se tamponează aciditatea mediului de reacție prin adăugarea unei

cantități de citrat de sodiu sau de tartrat de sodiu și potasiu (*sare S e i g n e t-t e*), fiind posibil să se lucreze în acest fel și la temperaturi mai ridicate pentru a accelera procesul de reducere.

La determinările care se efectuează prin reducere cu săruri de titan trivalent, de vanadiu bivalent sau de crom bivalent, se adaugă o cantitate cunoscută de sare reducătoare, în exces față de cea necesară reducerii nitroderivatului supus analizei, apoi se determină excesul de agent reducător prin titrarea acestuia cu o soluție a unui agent oxidant de concentrație cunoscută; pentru aceasta se folosește de obicei soluție de alaun feric amoniacal, al cărui titru se stabilește iodometric, care acționează conform următoarelor reacții:

$$TiCl_3 + FeNH_4(SO_4)_2 + HCl \rightarrow TiCl_4 + FeSO_4 + NH_4HSO_4$$

$$2VSO_4 + 2FeNH_4(SO_4)_2 \rightarrow V_2(SO_4)_3 + 2FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

$$2CrSO_4 + 2FeNH_4(SO_4)_2 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 2FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

Tot cu ajutorul soluției de alaun feric amoniacal se stabilește în prealabil titrul soluțiilor de săruri reducătoare prezentate mai sus, iar ca indicator la titrările efectuate cu soluție de alaun feric amoniacal se utilizează *Safranină B* sau sulfocianură de amoniu. *Safranina B*, roșie, se decolorează în prezența sărurilor reducătoare de mai sus și se recolorează în roșu în momentul în care există în soluție o mică cantitate de sulfat feric. De asemenea, sulfocianura de amoniu, incoloră în prezența sărurilor reducătoare de mai sus și a sulfatului feros, formează o coloratție roșie cu ionii ferici.

Deoarece soluțiile reducătoare prezentate se oxidează foarte ușor sub acțiunea oxigenului din aer, titrul lor micșorîndu-se astfel, este neapărat necesar ca acestea să se păstreze în atmosferă de gaz inert : H_2,N_2, CO_2 etc ; cel mai bun este CO_2, deoarece fiind mai greu decît aerul se menține ușor în diversele vase în care este introdus.

Analize de nitroderivați aromatici prin reducere cu săruri de felul celor mai sus arătate se efectuează în instalații speciale, cum este și cea prezentată în figura 2.2., a cărei componență se descrie amănunțit în cele ce urmează :

1—butelie cu CO_2 sub presiune, avînd un ventil *2* cu ac pentru reglare fină a debitului de gaz ;

3—cilindru de sticlă, înalt, umplut cu apă, în care se află cufundată o ramură secundară a tubului *4* de sticlă prin care circulă CO_2, acesta fiind un dispozitiv de siguranță prin care se evită formarea de presiune prea mare în instalație în cazul unei manevre greșite a debitului de gaz (CO_2 iese din cilindru prin barbotare prin apă) ; înălțimea coloanei de apă din cilindru trebuie să depășească suma înălțimilor lichidelor din *5*, *6* și *7* ;

5 și *6*—sticle spălătoare conținînd o soluție reducătoare pentru a elimina eventualele urme de oxigen ce pot însoți CO_2 (de obicei soluție apoasă de sulfat feros și *sare S e i g n e t t e*) ;

7—sticlă spălătoare cu apă pentru reținerea unor eventuale picături fine de soluție reducătoare antrenate de CO_2 din *5* și *6* ;

8—rezervor cu soluție de $TiCl_3$, VSO_4 sau $CrSO_4$, cu titru cunoscut, din care se poate scurge cantitatea necesară de soluție în biureta *9* prin furtunul *10*, deschizînd robinetul *11* ; lichidul se află în atmosferă de CO_2 trimis prin furtunul *12* ;

9—biuretă pentru măsurarea volumului de soluție de sare reducătoare, care se trimite în balonul *13* prin manevrarea robinetului *14*; biureta este astupată la partea superioară cu un dop *15* prin care trece un tub *16* de sticlă racordat prin intermediul furtunului *17* la partea superioară a rezervorului *8* prin tubul *18* de sticlă fixat în dopul *19* al vasului, pentru a primi CO_2 necesar protejării soluției reducătoare încărcată pentru titrare și pentru depresurare care să permită alimentarea biuretei *9* din rezervorul *8*;

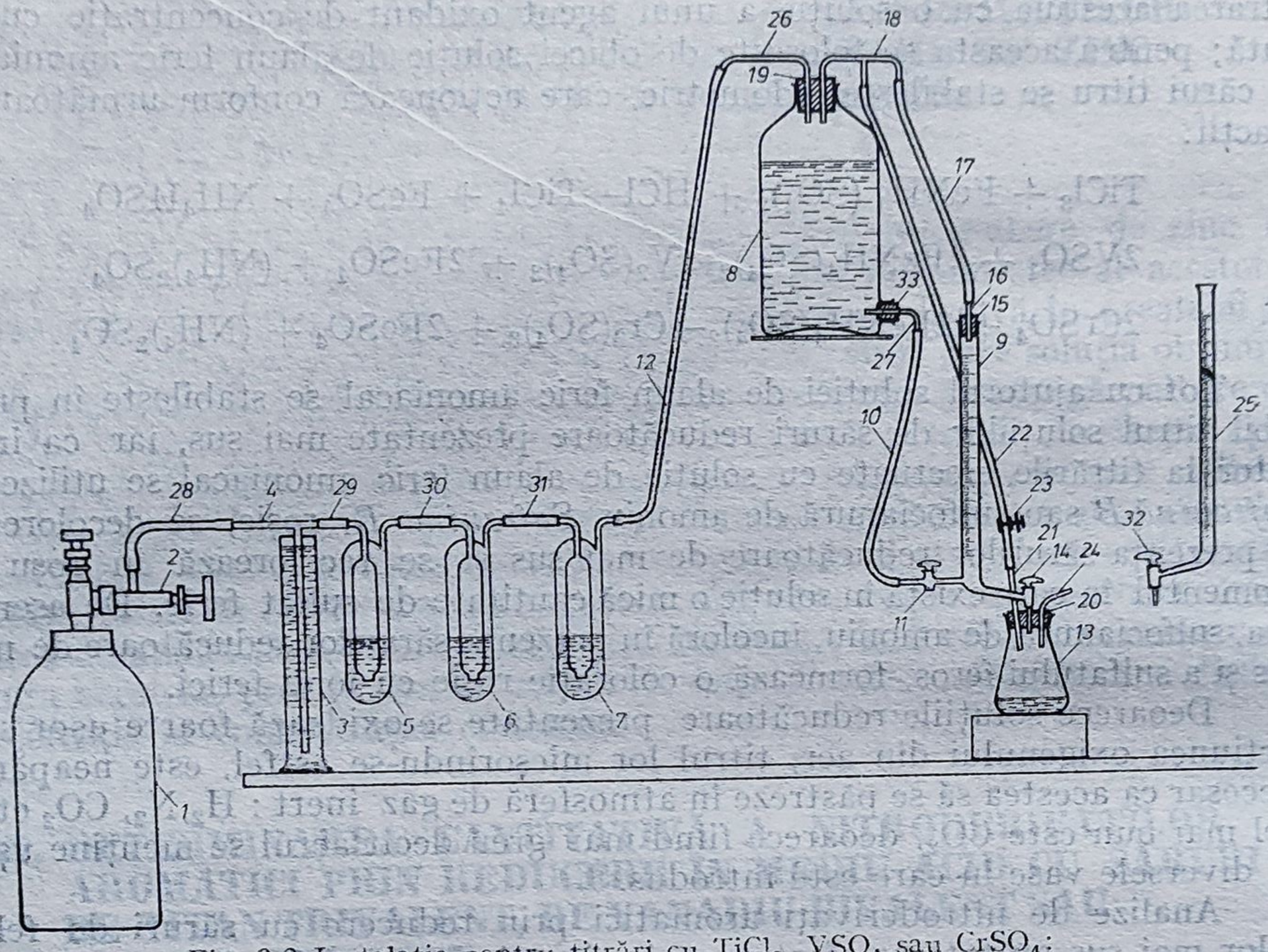


Fig. 2.2 Instalație pentru titrări cu $TiCl_3$, VSO_4 sau $CrSO_4$:
1-butelie cu CO_2; *2*-ventil; *3*-cilindru de sticlă; *4, 16, 18, 21, 24, 26, 27*-tuburi de sticlă; **5, 6**-sticle spălătoare cu soluție reducătoare; 7-sticlă spălătoare cu apă; 8-rezervor cu soluție reducătoare; 9, 25-biurete; 10, 12, 17, 22, 28, 29, 30, 31-furtune din cauciuc; *11, 14, 32*-robinete; *13*-balon în care se efectuează analiza; *15, 19, 20, 33*-dopuri; *23*-clemă.

13—balon conic, cu gît larg, în care se efectuează atît reducerea nitroderivatului, cît și titrarea excesului de sare reducătoare, precum și stabilirea titrului soluției de sare reducătoare; gîtul este astupat cu un dop *20* care are trei orificii: unul pentru tubul *21* de sticlă legat la furtunul *22*, prin care se trimite CO_2 deschizînd clema *23*, altul pentru tubul *24* de sticlă pentru evacuarea excesului de CO_2 și în fine cel de al treilea, central, pentru ciocul robinetului *14* al biuretei *9*;

25—biuretă cu soluție de alaun feric amoniacal, cu titru cunoscut, care servește la determinarea titrului soluției de sare reducătoare, precum și la determinarea excesului de sare reducătoare (după reducerea nitroderivatului); titrarea prin oxidare cu această soluție se face tot în balonul 13, care este deplasat în acest scop de la biureta *9* la biureta *25*.

Pentru pregătirea instalației, în vederea folosirii acesteia, se evacuează întîi aerul trimițînd un curent de CO_2 în rezervorul *8* și de aici, prin furtunul *10* (cu robinetul *11* deschis), prin furtunul *17* (în biureta *9*, avînd robinetul

14 deschis) și prin furtunul *22* (cu clema *23* deschisă), în balonul *13* ce comunică cu exteriorul prin tubul *24* de sticlă. După circa 5—10 min de circulație a CO_2 prin instalație se închid robinetele *11* și *14*, lăsînd clema *23* deschisă. Se ridică dopul rezervorului *8* și se introduce repede soluție de sare reducătoare, pregătită așa cum se va arăta mai departe, apoi se fixează rapid dopul (*19*), după care se poate opri admisia de CO_2 în instalație, închizînd și clema *23*. Pentru alimentarea biuretei *9* cu soluție de sare reducătoare din rezervorul *8*, se deschide robinetul *11* lăsînd lichidul să umple biureta (de jos în sus) pînă la nivelul dorit, apoi se închide robinetul *11* ; gazul care s-a aflat în biuretă este împins de lichid prin furtunul *17* în rezervorul *8*, compensînd exact golul rezultat prin scurgerea aceluiași volum de lichid.

În momentul în care se începe o titrare se deschide clema *23* și se pornește admisia de CO_2 pentru dislocuirea aerului din balonul *13*, apoi se deschide robinetul *14* și se introduce în balon cantitatea dorită de soluție de sare reducătoare.

Prepararea soluției de alaun feric amoniacal 0,1 n. Se dizolvă 50 g alaun feric amoniacal $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($M = 482,18$) în 300 ml apă proapăt fiartă, se filtrează soluția obținută, se adaugă 30 ml acid sulfuric 96% și se aduce la volumul de 1000 ml în balon cotat, prin adăugare de apă proaspăt fiartă. Pentru stabilirea titrului soluției se procedează după cum urmează. Se iau 25 ml de soluție și se introduc într-un balon conic de 150—200 ml, se adaugă 5 g KJ și 5 ml soluție H_2SO_4 30%, se astupă balonul cu un dop, se agită și se lasă 5 min în repaus la întuneric, apoi se adaugă 2 ml soluție de amidon 0,5% și se titrează cu soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n pînă la dispariția coloratiei albastre. Reacțiile care au loc sînt următoarele :

$$FeNH_4(SO_4)_2 + KJ \rightarrow KNH_4SO_4 + FeSO_4 + 1/2\ J_2$$

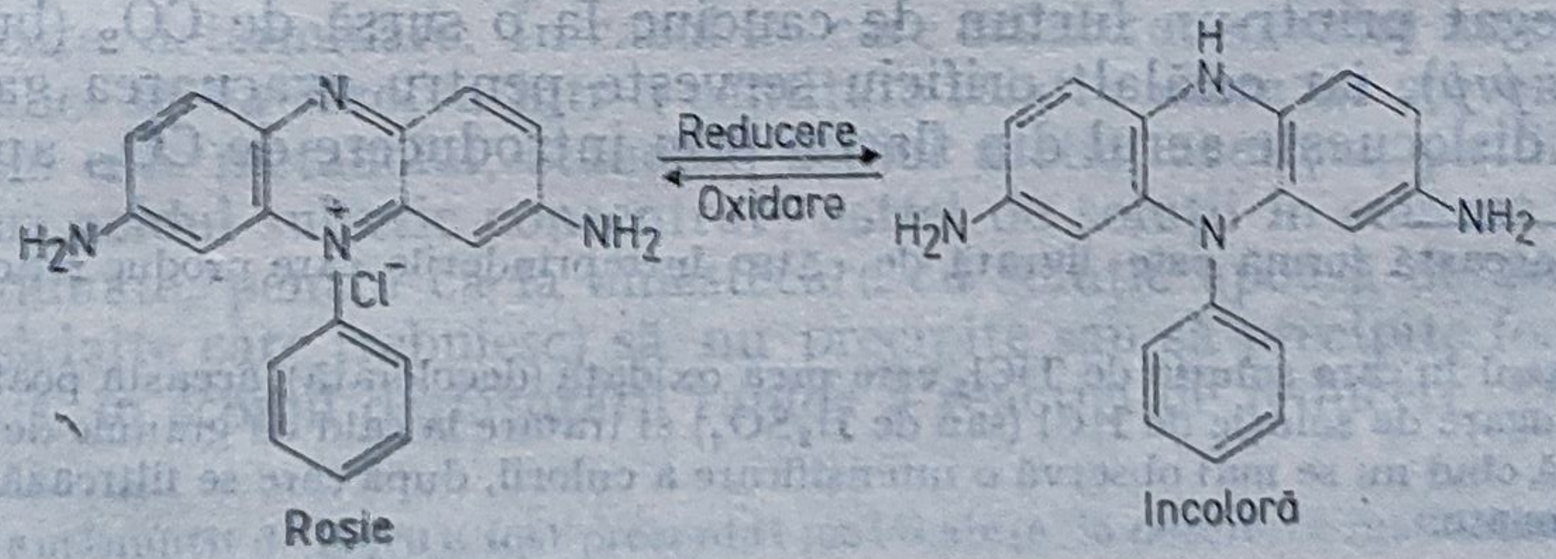
$$1/2\ J_2 + Na_2S_2O_3 \rightarrow NaJ + 1/2\ Na_2S_4O_6$$

Factorul de corecție f_a al concentrației soluției de alaun feric amoniacal (0,1 n) se calculează cu relația :

$$f_a = \frac{V_t \cdot f_t}{25},$$

în care V_t este volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat, iar f_t — factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n.

Prepararea soluției 0,5% de Safranină B. Se dizolvă la cald 0,5 g *Safranină B* în 100 ml apă proaspăt fiartă, iar soluția obținută se introduce apoi, după răcire, într-un flacon prevăzut cu dispozitiv de picurare. *Safranina B* acționează ca indicator în procese redox :



Prepararea soluției de $TiCl_3$ 0,1 n. Se diluează 100 ml soluție $TiCl_3$ 15%[1] ($M_{TiCl_3} = 145{,}26$) cu 100 ml acid clorhidric 36%, se încălzește la fierbere un minut, se transferă într-un balon cotat de 1 l și se aduce la semn prin adăugare de apă proaspăt fiartă și răcită. Se iau 25 ml din soluția astfel pregătită și se introduc în rezervorul *8* al instalației prezentate în figura 2.2. umplută în prealabil cu CO_2; soluția trebuie să fie violetă[2] ($TiCl_3$ este violetă, iar $TiCl_4$ este incoloră). Se învelește rezervorul *8* cu hîrtie neagră pentru a feri soluția de $TiCl_3$ de acțiunea luminii. Concentrația exactă a soluției (titrul) se stabilește înainte de efectuarea analizelor cu aceasta, prin titrare cu soluție de alaun feric amoniacal 0,1 n în prezență de *Safranină B* drept indicator.

Prepararea soluției de VSO_4 0,1 n. Pentru aceasta se pornește de la un compus de vanadiu tri, tetra sau pentavalent : pentaoxid de vanadiu V_2O_5, ($M = 181{,}88$), metavanadat alcalin $MeVO_3$, oxiclorură de vanadiu VOCl ($M = 102{,}39$), clorură de vanadil $VOCl_2$ ($M = 137{,}85$) sau, mai frecvent, sulfat de vanadil $VOSO_4$ ($M = 163$). Se cîntărește exact o cantitate de compus de vanadiu care conține 0,13 atomi gram de vanadiu, respectiv 32,896 g în cazul sulfatului de vanadil și se dizolvă la cald într-un amestec format din 200 ml apă și 73,6 g (40 ml) acid sulfuric 96%. La soluția caldă astfel obținută, de culoare albastră, se adaugă în porții mici 300 g pulbere de zinc p.a. Balonul în care se efectuează operația se astupă cu un dop prevăzut cu un tub lung de sticlă care servește drept refrigerent ascendent, iar conținutul balonului se încălzește treptat, în măsura în care procesul nu devine prea violent ; reducerea durează aproximativ 1 h și se consideră terminată în momentul în care culoarea soluției este violetă pură, fără să se mai modifice la adăugarea unor noi cantități de pulbere de zinc. Se filtrează repede amestecul pe o pîlnie *Buchner* pentru separarea resturilor de zinc nereacționate. La filtrat se adaugă 36,8 g (20 ml) acid sulfuric 96% și se transferă tot lichidul într-un balon cotat de 1 l se aduce la semn prin adăugare de apă fiartă și răcită, după care se introduce soluția în rezervorul *8* al instalației prezentate în figura 2.2, umplută în prealabil cu CO_2. Concentrația exactă a soluției (titrul) se stabilește înainte de efectuarea unei analize, prin titrare cu soluție de alaun feric amoniacal 0,1 n în prezență de *Safranină B* drept indicator.

Prepararea soluției de $CrSO_4$ 0,1 n. O cantitate de 500 g granule de zinc p.a. se spală în prealabil într-un pahar cu soluție diluată de HCl (de două ori), apoi cu apă proaspăt fiartă, după care se transferă într-un flacon de 2 l. Se introduce apoi în flacon o soluție preparată din 150 g alaun de crom și potasiu $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ ($M = 499{,}41$) adăugate la o soluție rezultată prin amestecarea a 120 ml acid sulfuric 96% cu 1800 ml apă. Se astupă flaconul cu un dop cu două orificii ; printr-unul din orificii pătrunde un tub de sticlă legat printr-un furtun de cauciuc la o sursă de CO_2 (butelie sau aparat *Kipp*), iar celălalt orificiu servește pentru evacuarea gazului din flacon. Se dislocuește aerul din flacon prin introducere de CO_2, apoi se lasă

---

[1]) Sub această formă este livrată de către întreprinderile care produc reactivi pentru analize.

[2]) În cazul în care soluția de $TiCl_3$ este prea oxidată (decolorată), aceasta poate fi regenerată prin adăugare de soluție de HCl (sau de H_2SO_4) și tratare la cald cu granule de zinc pentru reducere, pînă cînd nu se mai observă o intensificare a culorii, după care se filtrează resturile de zinc nereacționate.

amestecul în repaus timp de 5—6 h lăsînd să treacă doar un curent slab de CO_2 prin vas; nuanța inițial verzuie a soluției se modifică în albastră clară. Se filtrează amestecul pentru separarea granulelor nereacționate de zinc (pot fi utilizate la o altă reducere), iar lichidul filtrat se introduce în rezervorul *8* al instalației prezentate în figura 2.2, umplută în prealabil cu CO_2. Concentrația exactă a soluției (titrul) se stabilește înainte de efectuarea unei analize, prin titrare cu soluție de alaun feric amoniacul 0,1 n în prezență de *Safranină B* drept indicator.

Stabilirea factorului de corecție al concentrației soluției de $TiCl_3$, VSO_4 și $CrSO_4$. În balonul *13* al instalației prezentate în figura 2.2. se introduc în cazul determinării ce se efectuează pentru soluția de $TiCl_3$, următoarele: 50 ml apă fiartă și răcită, 25 ml soluție de tartrat de sodiu și potasiu 20%, 4—5 ml soluție H_2SO_4 50% și 3—4 picături de soluție 0,5% de *Safranină B*; în cazul determinărilor ce se efectuează pentru soluția de VSO_4 și pentru soluția de $CrSO_4$ nu se mai adaugă soluție de tartrat de sodiu și potasiu. Se astupă balonul *13* cu dopul *20*, se trimite timp de 5 min un curent de CO_2 în instalație pentru evacuarea aerului, apoi se scurge din biureta *9* un volum de 25 ml soluție de sare reducătoare (0,1 n)[1]. În continuare se, mută balonul *13* la biureta *25*, introducînd ciocul robinetului acesteia prin orificiul respectiv al dopului și menținînd curentul de CO_2, după care se efectuează titrarea cu soluție de alaun feric amoniacal 0,1 n pînă la apariția unei colorații roze (sau roză-violacee) în balonul *13*. Factorul de corecție *f* al concentrației soluției de sare reducătoare (0,1 n) se calculează cu relația:

$$f = \frac{f_a \cdot V_a}{V},$$

în care f_a este factorul de corecție al concentrației soluției de alaun feric amoniacal; V_a — volumul [ml] soluției de alaun feric amoniacal 0,1 n consumat; V — volumul [ml] soluției de sare reducătoare luat pentru titrare (25 ml).

Modul general de lucru la determinarea cantitativă a nitroderivaților aromatici prin reducere cu soluție de $TiCl_3$, VSO_4 sau $CrSO_4$.

După cum s-a arătat mai înainte, fiecare mol de mononitroderivat consumă 6 moli de sare reducătoare, deci pentru a nu folosi cantități prea mari de soluție reducătoare, dependente și de volumul biuretei, este necesar să se cîntărească pentru fiecare determinare cantități foarte mici de arilnitroderivat și cum de obicei se fac mai multe determinări, acest lucru constituie o dificultate. De aceea este preferabil să se se prepare în prealabil o soluție de arilnitroderivat de concentrație maximă 0,1 m, luînd cantități mai mari din acesta, mai ușor de cîntărit, apoi să se ia din soluția respectivă cote aparte pentru fiecare determinare. În cazul în care arilnitroderivatul nu este solubil în apă, atunci se va dizolva într-o cantitate relativ mare de solvent miscibil cu apa, cum este metanolul, etanolul, acidul acetic, acetona, piridina, iar în unele cazuri acidul sulfuric concentrat; astfel de soluții în solvent trebuie să fie foarte diluate, pentru ca la amestecare cu soluție apoasă de sare reducătoare (și celelalte care trebuiesc) să nu precipite sau să precipite foarte puțin nitrocompus, în scopul desfășurării rapide a reacției de reducere. Din soluția

---

[1]) Modul amănunțit de lucru a fost prezentat mai înainte, la descrierea instalației din fig. 2.2.

arilnitroderivatului (în apă sau în solvent) se iau 25—50 ml și se introduc în balonul *13* al instalației prezentate în figura 2.2, unde se dilucază sau se mai adaugă și alte soluții (*sare Seignette* sau citrat de sodiu în cazul dozării cu $TiCl_3$). Se evacuează aerul din instalație cu un curent de CO_2 și după circa 5 min se adaugă încet soluție de sare reducătoare 0,1 n din biureta *9* pînă la obținerea unei colorații constante, care indică existența unui exces de agent reducător [1]. În unele cazuri se încălzește balonul (*13*) pentru a accelera procesul de reducere, iar după terminarea acesteia (durata depinde de arilnitroderivat și de agentul reducător) se decuplează balonul (*13*) de la biureta *9* și, menținînd curentul de CO_2, se adaugă 2—3 ml soluție 0,5% de *Safranină B* sau 10 ml soluție de NH_4SCN 0,1 n drept indicator , cîțiva ml de soluție concentrată de HCl, apoi se cuplează balonul (*13*) la biureta *25* cu soluție de alaun feric amoniacal 0,1 n și se titrează cu aceasta excesul de sare reducătoare pînă la apariția unei colorații roșii în cazul *Safraninei B*, respectiv roșie-brună în cazul NH_4SCN. Se repetă apoi operația pentru verificarea concentrației soluției de sare reducătoare, luînd aceleași cantități de substanțe ca în primul caz (apă, solvent, soluție de indicator, soluție de sare reducătoare) dar fără arilnitroderivat și se titrează cu soluție de alaun feric amoniacal 0,1 n. Diferența între cele două titrări reprezintă consumul efectiv de soluție de sare reducătoare de către cantitatea de arilnitroderivat luată pentru analiză. De obicei se fac cîteva determinări de acest fel pentru controlul analizei.

2.4.3. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A NITROBENZENULUI

Metoda I

O cantitate de circa 1 g nitrobenzen, cîntărită exact (m), se introduce într-un balon *Erlenmeyer* de 200 ml unde se dizolvă în 42,8 g (40 ml) acid acetic 80%, se adaugă 23,6 g (20 ml) soluție HCl 36% și 5 g pulbere de zinc, se astupă balonul cu un dop prevăzut cu un tub vertical de 800 mm înălțime, care funcționează drept refrigerent, apoi se încălzește la fierbere conținutul balonului timp de 15 min; masa, inițial galbenă, se decolorează. Final, se răcește amestecul la 20° și se filtrează pentru separarea excesului de zinc nereacționat, acesta se spală de cîteva ori cu apă, iar filtratul și apele de spălare se culeg într-un balon cotat de 250 ml (V_b) unde se aduce la semn prin adăugare de apă. Din soluția astfel preparată se iau 50 ml cu o pipietă (V_p) și se introduc într-un balon *Erlenmeyer* de 200 ml, se adaugă 1 g KBr și se titrează la 10° cu soluție $NaNO_2$ 0,1 n pînă la apariția reacției pozitive pe *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de cinci minute de la ultima adăugare de soluție de nitrit.

Conținutul procentual ($\%_o Cn$) de nitrobenzen pur în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%_o C_n = \frac{0{,}012311 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{V_b}{V_p} \cdot 10 ,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,012311— masa [g] de nitrobenzen echivalentă cu 1 ml soluție $NaNO_2$ 0,1 n; V — volumul [ml] solu-

---

[1]) Coloratie violetă în cazul $TiCl_3$ și VSO_4, respectiv albastră în cazul $CrSO_4$.

ției de $NaNO_2$ 0,1 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$; V_b — volumul [ml] balonului cotat (250 ml); V_p — volumul [ml] pipetei (50 ml).

Metoda II.

O cantitate de circa 0,2 g nitrobenzen, cîntărită exact (m), se introduce într-un balon cotat de 200 ml (V_b) unde se dizolvă în 100 ml etanol și se aduce la semn prin adăugare de apă. Din soluția astfel preparată se iau 50 ml cu o pipetă (V_p) și se introduc în balonul *13* al instalației prezentate în figura 2.2, apoi se adaugă 30 ml soluție citrat de sodiu 20% și aproximativ 0,25 g $NaHCO_3$. Se evacuează aerul din instalație cu un curent de CO_2 și după cinci minute se adaugă încet din biureta *9* soluție de $TiCl_3$ 0,1 n pînă la apariția unei colorații violete, ceea ce indică exces de agent reducător. În continuare se decuplează biureta *9* și, menținînd curentul de CO_2, se introduc în balon 23,6 g (20 ml) soluție HCl 36% și 10 ml soluție NH_4SCN 0,1 n (indicator), după care se cuplează balonul (*13*) la biureta 25 și se titrează excesul de $TiCl_3$ cu soluție de alaun feric amoniacal 0,1 n pînă ce apare o coloratie slabă roșie-brună care persistă timp de 2 min. Imediat ce s-a efectuat această determinare se controlează concentrația soluției de $TiCl_3$, luîndu-se aceleași cantități de substanță, dar fără nitrobenzen și titrîndu-se cu soluție de alaun feric amoniacal 0,1 n *(proba oarbă)*.

Conținutul procentual ($\%C_n$) de nitrobenzen pur în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_n = \frac{0{,}020518 \cdot (V' - V) \cdot f}{m} \cdot \frac{V_b}{V_p} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,020518 — masa [g] de nitrobenzen echivalentă cu 1 ml de soluție de alaun feric amoniacal 0,1n; V' — volumul [ml] soluției de alaun feric amoniacal 0,1 n consumat de *proba oarbă*; V — volumul [ml] soluției de alaun feric amoniacal consumat la titrarea excesului de $TiCl_3$; V_b — volumul [ml]balonului cotat (200 ml); V_p — volumul [ml] pipetei (50 ml).

2.4.4. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A 2-CLORNITROBENZENULUI

Punctul de congelare al 2-clornitrobenzenului pur este 32,07°. Un conținut de 1% 4-clornitrobenzen scade punctul de congelare al produsului cu 0,5°.

Metoda de determinare cantitativă a nitrocompusului constă în reducerea acestuia cu pulbere de zinc în mediu acid, urmată de diazotarea ulterioară a aminei formate.

O cantitate de circa 5 g 2-clornitrobenzen, cîntărită exact (m), se introduce într-un balon cotat de 200 ml (V_b), unde se dizolvă în 100 ml CH_3COOH și se aduce la semn prin adăugare de apă. Din soluția astfel preparată se iau 50 ml cu o pipetă (V_p) și se introduc într-un balon *Erlenmeyer*, se mai adaugă 50 ml CH_3COOH și 50 ml soluție HCl 36%, se agită și se răcește într-o baie cu gheață, iar cînd temperatura soluției ajunge la 5° se introduc încet 15 g pulbere de zinc și se agită 0,5 h. Se mai adaugă apoi încă 10 g pulbere de zinc și se agită din nou 0,5 h, culoarea soluției trebuind să se modifice din galbenă

în incoloră; la nevoie se mai adaugă 5 g praf de zinc și se mai agită încă 15—20 min. După terminarea reducerii se filtrează amestecul pentru separarea excesului de zinc nereacționat, acesta se spală pe filtru cu apă fierbinte, iar filtrantul împreună cu apele de spălare se titrează cu soluție de $NaNO_2$ 0,5 n la 10—15°, pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată,* cu timp de menținere de 5 min de la ultima adăugare de soluție de nitrit.

Conținutul procentual ($\%C_{cn}$) de 2-clornitrobenzen pur în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%\, C_{cn} = \frac{0{,}07878 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{V_b}{V_p} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,07878 — masa [g] de 2-clornitrobenzen echivalentă cu 1 ml soluție $NaNO_2$ 0,5 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$; V_b — volumul [ml] balonului cotat (200 ml); V_p — volumul [ml] pipetei (50 ml).

2.4.5. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A 2-NITROANISOLULUI

O cantitate de circa 7 g 2-nitroanisol, cîntărită exact (m), se dizolvă în 100 ml CH_3COOH, apoi se adaugă 50 ml soluție HCl 36% și 25 ml apă se trece totul într-un balon cotat de 200 ml V_b unde se aduce la semn prin adăugare de CH_3COOH. Se iau cu o pipetă (V_p) 100 ml din soluția astfel preparată și se introduc într-un balon *Erlenmeyer,* se adaugă 75 ml soluție HCl 36% și 50 ml apă, apoi se efectuează reducerea nitrocompusului prin adăugarea treptată a 25 g pulbere de zinc. Final, cînd reducerea este terminată (masa devine incoloră), se filtrează amestecul pentru separarea zincului nereacționat, acesta se spală pe filtru cu apă fierbinte, iar filtratul și apele de spălare se titrează la 5° cu soluție de $NaNO_2$ 0,5 n pînă la apariția reacției pozitive pe *hîrtie iodamidonată,* cu timp de menținere de 5 min de la ultima adăugare de soluție de nitrit.

Conținutul procentual ($\%C_{na}$) de 2-nitroanisol pur în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{na} = \frac{0{,}07657 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{V_b}{V_p} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luate pentru analiză; 0,07657 — masa [g] de 2-nitroanisol echivalentă cu 1 ml soluție $NaNO_2$ 0,5 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$; V_b — volumul [ml] balonului cotat (200 ml); V_p — volumul [ml] pipetei (50 ml).

2.4.6. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A ACIDULUI 3-NITROBENZENSULFONIC (SARE DE SODIU)

Metoda constă în reducerea produsului cu zinc și acid clorhidric și dozarea prin diazotare a acidului metanilic format.

O cantitate de circa 5 g pastă conținînd 3-nitrobenzensulfonat de sodiu, cîntărită exact (m), se dizolvă în 100 ml apă, se adaugă 50 ml soluție HCl 36%, se încălzește la 90° și se reduce cu 50 g praf de zinc, adăugat încet la amestec. Operația se definitivează prin încălzire încă 10 min la 90°. Final, masa trebuie să fie încă acidă, o picătură din aceasta pusă pe hîrtie de filtru trebuie să prezinte o aureolă incoloră. Se filtrează amestecul și se spală reziduul de pe filtrul de trei ori cu cîte 100 ml apă fierbinte. Filtratele unite se tratează cu 25 ml soluție HCl 36% și se titrează cu soluție $NaNO_2$ 0,5 n, la 10—15°, pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, decelabilă și după un timp de menținere de 5 min de la ultima adăugare de soluție de nitrit.

Conținutul procentual ($\%C_{ns}$) de 3-nitrobenzensulfonat de sodiu (M = = 225, 17) în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{ns} = \frac{0{,}112585 \cdot V \cdot f}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei supusă analizei; 0,112585 — cantitatea [g] de 3-nitrobenzensulfonat de sodiu echivalentă cu 1 ml soluție $NaNO_2$ 0,5 n; V — volumul [ml] de soluție $NaNO_2$ 0,5 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

Notă. În același mod se pot determina cantitativ și următorii acizi nitroarilsulfonici (sau sărurile lor): acidul 2-nitrotoluen-4-sulfonic, acidul 4-nitrotoluen-2-sulfonic, acidul 2-clor-5-nitrobenzensulfonic, acidul-4-clor-3-nitrobenzensulfonic.

2.4.7. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A AZOXIBENZENULUI

O cantitate de circa 5 g azoxibenzen, cîntărită exact (m), se dizolvă în 100 ml CH_3COOH într-un balon *Erlenmeyer* de 1 l, se adaugă 20 ml apă 71 g (60 ml) soluție HCl 36% și 10 g pulbere de zinc, apoi se încălzește amestecul la fierbere moderată pînă ce se decolorează, după care se răcește la 20°, se adaugă 200 ml apă și se filtrează pentru separarea excesului de zinc nereacționat; acesta se spală pe filtru de cinci ori cu cîte 50 ml apă. Filtratul și apele de spălare se introduc într-un balon cotat de 1 l (V_b), care se aduce la semn prin adăugare de apă. Se iau cu o pipetă (V_p) 50 ml din soluția astfel preparată și se introduc într-un balon *Erlenmeyer* de 250 ml, se adaugă 2 g KBr, 50 ml apă și 5 ml soluție HCl 5%, apoi se titrează la 10° cu soluție $NaNO_2$ 0,1 n pînă la apariția reacției pozitive pe *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 5 min de la ultima adăugare de soluție de nitrit.

Conținutul procentual ($\%C_{azx}$) de azoxibenzen pur în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{azx} = \frac{0{,}0099 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{V_b}{V_p} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,1 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$; V_b — volumul [ml] balonului cotat (1000 ml); V_p — volumul [ml] pipetei (50 ml).

2.4.8. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A AMESTECULUI DE 1,5 ȘI 1,8-DINITROANTRACHINONĂ

Metoda constă în solubilizarea în acid sulfuric 90% a izomerilor dinitrici (1, 6; 1,7; 2,6; 2,7) ce însoțesc 1,5 și 1,8-dinitroantrachinona, a căror masă se determină separat.

O cantitate de circa 3 g produs uscat, cîntărită exact (m), se amestecă cu 72,7 g (40 ml) acid sulfuric 90% într-un balon mic prevăzut cu agitator cu aripioare și se încălzește 1 h într-o baie cu apă adusă la fierbere. Se răcește apoi conținutul balonului la 20—25° și se filtrează pe o pîlnie cu frită de sticlă, acoperită cu azbest, apoi se spală reziduul pe filtru de trei ori cîte 5 ml acid sulfuric 90% și se aspiră bine. Filtratul se toarnă în apă, într-un pahar, clătind bine cu apă vasul de recepție a filtratului, astfel încît să rezulte un volum total de 500 ml suspensie; aceasta se agită energic, se încălzește la fierbere timp scurt, se lasă în repaus 12 h, apoi se filtrează pe un creuzet filtrant cu frită, precîntărit. Se spală precipitatul cu apă pe filtru pentru îndepărtarea acidității, se usucă la 105° și se cîntărește.

Fie a g reziduu calculat prin diferență în urma cîntăririi. Cantitatea de izomeri dinitrici paraziți (1,6; 1,7; 2,6; 2,7) va fi $(a-0{,}056)$ g, 0,056 fiind corecția de solubilitate a 1,5 și 1,8-dinitroantrachinonei în acid sulfuric 90% în condițiile de mai sus. Separat, se determină umiditatea reziduală m_u [g] și cenușa m_c [g] corespunzătoare celor m[g] probă luate pentru analiză. Conținutul procentual (%C) de 1,5 și 1,8-dinitroantrachinonă în proba analizată (m g) va fi:

$$\%C = \frac{m - m_u - m_c - a + 0{,}056}{m} \cdot 100$$

2.4.9. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A ACIDULUI AZOTIC CU NITROMETRUL LUNGE

Nitrometrul Lunge este un dispozitiv simplu, utilizat pentru determinarea cantitativă a acidului azotic[1)] într-un amestec sulfonitric. Funcționarea acestui dispozitiv se bazează pe proprietatea mercurului de a reduce[2)] acidul azotic în prezența acidului sulfuric concentrat, chiar la temperatura obișnuită, cu formare de monoxid de azot (NO), care se măsoară volumetric-

$$6Hg + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2NO + 3Hg_2SO_4 + 4H_2O$$

Notă. În aceste condiții nitroderivații aromatici nu sînt atacați.

Nitrometrul Lunge (v. fig. 2.3) constă din următoarele părți componente: un tub vertical *1*, avînd o capacitate de 50 ml cu diviziuni la 1/10 ml și care se termină la partea superioară cu un robinet *2* cu trei căi care permite comunicarea fie cu pîlnia *3* de alimentare, fie cu tubul de evacuare al gazelor *4* sau închiderea completă; la partea inferioară tubul *1* este legat printr-un furtun 5 de cauciuc, avînd pereți groși, cu partea inferioară a tubului de nivel *6*. Ambele tuburi (*1* și *6*) sînt fixate prin cleme *7* și respectiv *8* la stativul *9*.

---

1) *Nitrometrul Lunge* poate servi și la determinarea cantitativă a acidului azotos.

2) Mercurul reduce și acidul azotos, de asemenea esterii nitrici și nitroși.

Înainte de utilizare se umple cu mercur tubul *1*, furtunul 5 și tubul *6* pînă la aproximativ 1/3 din înălțimea sa.

Modul de lucru. Se cîntăresc 1—2 g de amestec sulfonitric într-o fiolă mică (de cîntărire), cu o precizie de 0,01 g. După umplerea tubului *1* cu mercur pînă la robinetul *2*, prin ridicarea tubului *6* pentru eliminarea aerului prin tubul *4*, se închide robinetul *2*, apoi se scurge amestecul sulfonitric din fiolă în pîlnia *3* de alimentare. Se clătește fiola de 2—3 ori cu cîte 1 ml acid sulfuric 96%, lichidul scurgîndu-se de asemenea în pîlnia *3*. Se deschide apoi cu atenție robinetul *2*, făcînd legătura între pîlnia *3* și tubul *1*, se coboară încet tubul *6* pentru ca mercurul din *1* să coboare și să treacă în acesta, aspirînd astfel lichidul din pîlnia *3*; se lasă însă puțin lichid în pîlnia *3* pentru a împiedica intrarea aerului în aparat. Se închide robinetul *2*, se clătește pîlnia *3* cu puțin acid sulfuric concentrat (1—2 ml), iar lichidul se aspiră de asemenea în tubul *1* în modul descris mai sus (se deschide robinetul *2* și se coboară tubul *6* etc.); se repetă încă de 2—3 ori clătirea cu acid sulfuric concentrat a pîlniei *3*, iar lichidul se aspiră de fiecare dată în tubul *1*. Final, lichidul acid care se află deasupra mercurului măsoară 6—10 ml. Se închide robinetul *2*, se desprinde tubul *1* din clema *7* și se ține în mînă, aducîndu-l pînă aproape de orizontală astfel încît lichidul acid să se deplaseze spre furtunul 5 fără însă a-l atinge, după care, sub o ușoară scuturare se ridică tubul *1* în poziție verticală, lichidul acid ridicîndu-se spre robinetul *2*. Se repetă de mai multe ori această manevră timp de 5 min, asigurînd astfel contactul lichidului acid cu mercurul pe o suprafață mai mare. În tot acest timp se degajă bășicuțe de monoxid de azot (NO), care se acumulează la partea superioară a tubului *1*. Cînd se constată că volumul gazului nu mai crește, se fixează din nou vertical tubul *1* cu clema *7* la stativul *9* și se aranjează tubul *6* de nivel la o astfel de înălțime încît nivelul mercurului din acesta să fie mai sus decît nivelul mercurului din tubul *1*, cam cu 1/7 ··· 1/8 din înălțimea stratului acid (aceasta pentru a compensa masa acidului, cunoscînd raportul $d_{Hg} : d_{ac.\,sulf.\,96\,\%} = 13{,}6 : 1{,}84 = 7{,}39$). După ce întreaga cantitate de gaz s-a adunat peste stratul acid, se citește volumul gazului. Eventual se repetă manevra descrisă mai sus și se citește din nou volumul gazului, pentru a controla dacă reducerea acidului azotic din proba analizată a fost completă.

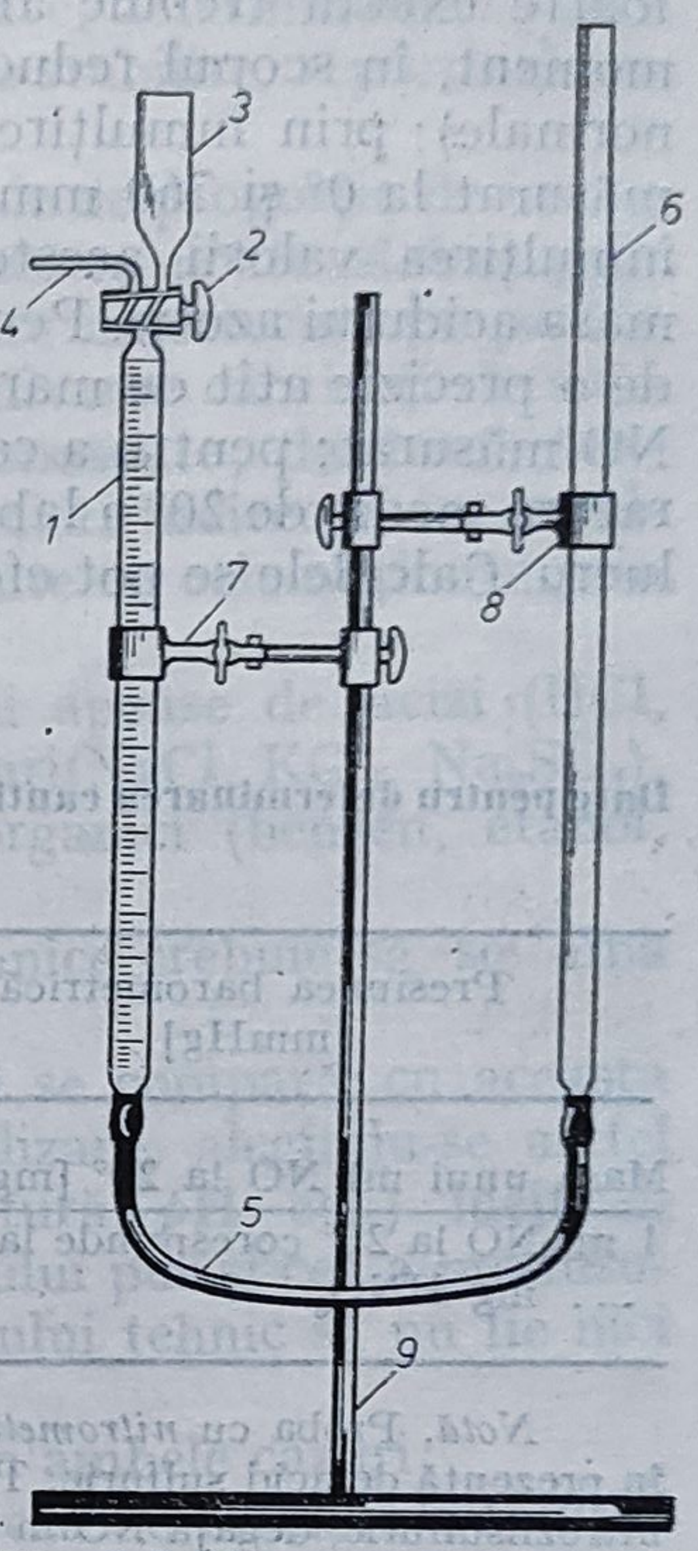


Fig. 2.3 Nitrometru Lunge: *1*-tub de sticlă; *2*-robinet cu trei căi; *3*-pîlnie de alimentare; *4*-tub pentru evacuarea gazelor; *5*-furtun de cauciuc; *6*-tub de nivel; *7*, *8*-cleme; *9*-stativ.

Dacă în amestecul sulfonitric analizat este relativ mult acid azotic, atunci cînd se începe manevra de scuturare a tubului *1* are loc și degajare rapidă de bule de gaz (NO) care contribuie la o mai bună amestecare a lichidului acid cu mercurul, astfel încît reacția de reducere a acidului azotic se va desfășura mai rapid. Dacă însă cantitatea de acid azotic este mică, cum este cazul *acidului*

uzat rezultat în urma nitrării, atunci primele bule de gaz apar mai tîrziu, iar manevra de scuturare a tubului *1* trebuie repetată de multe ori (minimum 5 min) pentru a fi siguri că nu mai există acid azotic neredus.

Pe baza volumului de NO măsurat se calculează cantitatea de HNO_3 existentă în amestec, după cum se arată în continuare. Pentru o determinare foarte exactă trebuie aflată temperatura și presiunea barometrică din acel moment, în scopul reducerii volumului măsurat la 0° și 760 mm Hg (condiții normale); prin înmulțirea valorii acestuia cu 1,34 (masa în mg a 1 ml de NO, măsurat la 0° și 760 mm Hg) se află masa întregii cantități de gaz, apoi prin înmulțirea valorii acesteia cu 2,1 ($m_{HNO_3} : m_{NO} = 63 : 30 = 2,1$) se determină masa acidului azotic. Pentru controlul curent al unei nitrări nu este însă nevoie de o precizie atît de mare, de aceea se poate renunța la corecția volumului de NO măsurat; pentru a calcula masa a 1 ml de NO se ia în considerație temperatura medie de 20° a laboratorului și presiunea barometrică medie a locului de lucru. Calculele se pot efectua cu ajutorul datelor din tabelul 2.3.

Tabelul 2.3

Date pentru determinarea cantitativă a HNO_3 pe baza volumului de NO măsurat la *nitrometrul Lunge*

Presiunea barometrică [mmHg]	700	710	720	730	740	750	760	770
Masa unui ml NO la 20° [mg]	1,15	1,17	1,18	1,20	1,22	1,23	1,25	1,26
1 ml NO la 20° corespunde la ... ... mg HNO_3	2,41	2,45	2,48	2,52	2,55	2,59	2,62	2,66

Notă. Proba cu *nitrometrul Lunge* se poate utiliza numai la nitrări care se efectuează în prezență de acid sulfuric. Trebuie avut în vedere faptul că și acidul azotos, respectiv acidul nitrozilsulfuric, degajă NO în nitrometru și dacă o nitrare este însoțită de fenomene de oxidare, așa cum se întîmplă deseori, atunci și HNO_2 rezultat va fi dozat împreună cu HNO_3. Pe de altă parte aceasta permite să se urmărească cu ajutorul nitrometrului desfășurarea de diazotări și nitrozări care se efectuează în mediu de acid sulfuric concentrat.

2.5 DETERMINAREA SOLUBILITĂȚII DIVERSELOR SUBSTANȚE TEHNICE, CRITERIU DE PURITATE AL ACESTORA

2.5.1. GENERALITĂȚI

La o serie de substanțe organice solide tehnice nu se poate folosi drept criteriu al purității și implicit al calității acestora determinarea punctului lor de topire sau de fierbere. La unele dintre acestea se poate aprecia însă puritatea prin *solubilitatea* lor în anumiți solvenți, în special în prezența unor impurități greu de determinat.

Solubilitatea unei substanțe (*S*) într-un anumit solvent reprezintă concentrația soluției în substanța respectivă care se află în echilibru cu substanță

nedizolvată, adică concentrația soluției saturate a acelei substanțe la o anumită temperatură (presiunea se poate neglija). *Solubilitatea* unei substanțe pure într-un anumit solvent și la o anumită temperatură este o mărime constantă. Se constată însă că prezența unor impurități, în special substanțe asemănătoare, solubile în același solvent și în aceleași condiții de temperatură, măresc solubilitatea substanței principale într-o măsură cu atît mai mare cu cît acestea se află în amestec într-o proporție mai mare. Prin urmare, determinarea *solubilității* unei substanțe tehnice, în anumite condiții bine stabilite, reprezintă un indice al purității (calității) acesteia.

Deoarece solubilitatea substanței principale depinde de proporția de impurități prezente, relația de interacțiune dintre acestea se poate stabili prin efectuarea unor determinări de solubilitate cu diferite amestecuri preparate dintr-o anumită cantitate de substanță de bază și diverse cantități de substanțe secundare pure, în cazul cînd acestea sînt cunoscute; dacă substanțele secundare sînt necunoscute se pot face doar aprecieri indirecte, iar rezultatele determinărilor de solubilitate trebuiesc comparate cu cele obținute prin alte metode.

Ca solvenți se utilizează, după caz: apă, soluții apoase de acizi (HCl, H_2SO_4, CH_3COOH), de alcalii (NaOH, KOH), de săruri(NaCl, KCl, Na_2SO_4), iar pentru substanțele insolubile în apă solvenți organici (benzen, etanol, CH_3COOH etc.).

La determinarea solubilității unei substanțe tehnice trebuie să se aibă în vedere următoarele aspecte:

— se determină solubilitatea substanței pure și se compară cu aceasta solubilitatea produsului tehnic acceptat pentru utilizare, alegîndu-se astfel de condiții de lucru (cantitate de solvent, temperatură, pH etc.) încît să existe o diferență marcată între solubilitatea compusului pur și cea a produsului tehnic (trebuind neapărat ca solubilitatea produsului tehnic să nu fie nici excesiv de mare și nici foarte mică);

— solventul folosit trebuie să fie pur și același în ambele cazuri;

— durata de agitare a suspensiei depinde de viteza de formare a soluției saturate, adică de viteza de stabilire a echilibrului între cantitatea de substanță aflată în soluție și cea cristalizată (de obicei 4—6 h, în care timp amestecul se menține la temperatura dorită într-un termostat);

— substanțele anorganice existente în amestec cu produsul pot influența solubilitatea acestuia, fapt ce trebuie luat în considerație;

— filtrarea se efectuează la temperatură constantă (dacă filtrarea de curge încet trebuie ca pîlnia de filtrare să fie menținută într-un mod adecvat la temperatura respectivă);

— temperatura finală la care se face determinarea solubilității trebuie să fie constantă, de obicei $20 \pm 5°$;

— determinarea solubilității se efectuează într-un balon conic, prevăzut cu gît larg și gradat la diverse volume, precum și cu nn agitator de sticlă.

Modul general de lucru. O cantitate de probă de produs cîntărită exact, se dizolvă complet în solventul potrivit, de obicei cu încălzire , apoi în multe cazuri se adaugă cantități exacte de substanță (acizi, săruri etc.) care micșorează solubilitatea produsului, se răcește amestecul la 20°, dacă este cazul se aduce prin adăugare de solvent pînă la un anumit volum (într-un balon cotat) și se agită cîtva timp la temperatură constantă într-un termostat pînă la formarea soluției saturate în echilibru cu cristale de produs, după care se

filtrează. În continuare, într-o porțiune de filtrat, reprezentînd o cotă-parte din volumul suspensiei dinaintea filtrării, sau în tot filtratul obținut după tasarea energică a precipitatului, se determină printr-o metodă cunoscută cantitatea de substanță de bază existentă. Pe baza rezultatului obținut se calculează apoi fie concentrația în grame de substanță (decelabilă printr-o metodă corespunzătoare de analitză) la litru de soluție[1]. fie, de cele mai multe ori, raportul procentual al substanței față de cantitatea de produs tehnic luată în lucru.

2.5.2. EXEMPLE PRACTICE DE DETERMINARE A SOLUBILITĂȚII UNOR SUBSTANȚE TEHNICE

2.5.2.1. Determinarea solubilității 2-amino-4-nitrofenolului tehnic. O cantitate de probă de produs tehnic, cîntărită exact, echivalentă cu 7,7065 g (0,05 moli) produs 100 %, calculată după determinarea concentrației prin diazotare, se dizolvă în 100 ml apă cu adăugare de soluție NaOH 1 n (≈ 4%) pînă la *p*H slab alcalin pe *hîrtie galben briliant*, se adaugă o picătură de soluție HCl 1n (≈ 3,6%) și 250 ml apă, se încălzește 10—15 min sub agitare, la fierbere și se filtrează fierbinte. Filtratul (suspensie de produs precipitat parțial prin răcire) se trece cantitativ, prin spălare cu apă fierbinte, într-un balon cotat de 500 ml, se adaugă 25 g NaCl (pură), se completează cu apă pînă la semn la 20°, apoi se agită 5—6 h la 20° și se filtrează. Se iau 250 ml de filtrat, se adaugă 29,5 g (25 ml) soluție HCl 36 % și se titrează la 20° cu soluție $NaNO_2$ 1 n pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 5 min de la ultima adăugare de soluție de nitrit. *Solubilitatea* produsului tehnic analizat (%*S*) se calculează cu relația:

$$\% S = \frac{0{,}15413 \cdot V \cdot f}{7{,}7065} \cdot \frac{500}{250} \cdot 100,$$

în care 0,15413 este masa [g] de 2-amino-4-nitrofenol echivalentă cu 1 ml soluție 1 n de $NaNO_2$; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 1 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

Solubilitatea produsului chimic pur = 12,6% iar cea a produsului tehnic (maximum admis) = 14—16%.

2.5.2.2. Determinarea solubilității 2,6-diclor-4-nitroanilinei tehnice. O cantitate de 10 g probă de produs uscat și fin pulverizat, cîntărită exact, se încălzește 1 h la reflux cu 100 ml etanol 95%, apoi se răcește la 15°, se lasă în repaus 0,5 h și se filtrează. Filtratul se evaporă la sec în etuvă, la 60—70° și apoi se usucă în continuare, la 100°, pînă la greutate constantă (m). *Solubilitatea* produsului tehnic analizat (%*S*) se calculează cu relația:

$$\% S = \frac{m}{10} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] substanței din filtrat.

Solubilitatea produsului chimic pur = 3,5%, iar cea a produsului tehnic (maximum admis) = 8%.

[1]) Dacă concentrația se exprimă ca fracțiune de mol de produs solubil la 1 l solvent solubilitatea acestuia se numește *solubilitate molară*.

2.5.2.3. **Determinarea solubilității sării monopotasice a acidului 1-amino-8-naftol-2,4-disulfonic (acidul Chicago SS) — produs tehnic.** O cantitate de probă de produs tehnic, cîntărită exact, echivalentă cu 35,7404 g (0,1 mol) produs 100%, calculată după determinarea concentrației prin cuplare cu sare de diazoniu a 4-toluidinei, se amestecă cu 700 ml apă într-un balon cotat de 1 l, se adaugă soluție Na_2CO_3 10% pînă la completa solubilizare ($pH = 7$), se aduce volumul la 850 ml cu apă, se adaugă 54,5 g (50 ml) soluție HCl 18%, 200 g NaCl (pură), se completează cu apă pînă la semn, la 20°, se agită 5h la 20° și se filtrează. Se iau 250 ml din filtrat, se neutralizează cu soluție Na_2CO_3 10%, apoi se mai adaugă încă 27,5 g (25 ml) soluție Na_2CO_3 10% și se titrează la 15° cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei. Controlul terminării titrării se face cu soluție indicatoare 0,01 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei, în aureola unei probe de control luată din masă și pusă pe hîrtie de filtru. *Solubilitatea* produsului tehnic analizat (%S) se calculează cu relația:

$$\%S = \frac{0{,}0357404\ V \cdot f}{35{,}7404} \cdot \frac{1000}{250} \cdot 100,$$

în care 0,0357404 este masa [g] sării monopotasice a *acidului Chicago SS* echivalentă cu 1 ml soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei; V — volumul [ml] soluției 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de sare de diazoniu a 4-toluidinei.

Solubilitatea unui produs tehnic de calitate bună este de cel mult 10%.

2.5.2.4. **Determinarea solubilității acidului N-fenil-7-amino-1-naftol-3-sulfonic (acidul N-fenil grama) — produs tehnic.** O cantitate de probă de produs tehnic, cîntărită exact, echivalentă cu 31,5344 g (0,1 mol) produs 100%, calculată după determinarea concentrației prin cuplare cu sare de diazoniu a 4-toluidinei, se dizolvă într-o soluție preparată prin amestecarea a circa 600 ml apă cu 105 ml soluție NaOH 1 n (≈ 4%) într-un balon cotat de 1 l, se completează cu apă pînă la semn la 20° și se filtrează, culegîndu-se filtratul într-un balon uscat. Se iau 400 ml din filtrat, se adaugă 10 ml CH_3COOH, iar după o încălzire la 70—80° se mai adaugă 40 ml CH_3COOH, apoi 10 ml HCl 10 n (~ 32%) sub agitare; amestecul se răcește la 20°, unde se mai agită încă 8 h, apoi se filtrează, iar precipitatul se spală pe filtru de două ori cu cîte 25 ml apă rece. Se dizolvă precipitatul în 110 g (100 ml) soluție Na_2CO_3 10%, iar soluția rezultată se aduce la volumul de 500 ml prin adăugare cu apă (într-un balon cotat de 500 ml). Se iau 50 ml din soluția astfel preparată, se amestecă cu 100 ml soluție Na_2CO_3 10% și se titrează la 15° cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei, cu adăugare spre sfîrșitul cuplării a 50 g NaCl. Controlul terminării titrării se face ca la analiza anterioară. *Solubilitatea* produsului tehnic analizat (%S) se calculează cu relația:

$$\%S = 100 - \frac{0{,}0315344 \cdot V \cdot f}{31{,}5344} \cdot \frac{1000 \cdot 500}{400 \cdot 50} \cdot 100,$$

în care 0,0315344 este masa [g] de *acid N-fenilgama* echivalentă cu 1 ml soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei; V — volumul [ml] soluției 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de sare de diazoniu a 4-toluidinei.

Solubilitatea produsului chimic pur = 6,4%, iar cea a produsului tehnic (maximum admis) = 13,16%.

2.5.2.5. **Determinarea solubilității diazoderivatului sării monosodice a acidului 2-naftilamino-4,8-disulfonic (acidul C) produs tehnic**. O cantitate de probă de produs tehnic cîntărită exact, echivalentă cu 32,5219 g (0,1 mol) produs 100%, calculată după determinarea concentrației prin diazotare, se dizolvă în apă caldă, într-un balon cotat de 500 ml, se răcește soluția la 20° și se completează cu apă pînă la semn, după care conținutul balonului cotat se trece cantitativ, prin spălare cu 25 ml apă, într-un balon *Erlenmeyer* cu agitator, se adaugă 20 ml soluție HCl 10 n (= 32%) și 100 ml soluție $NaNO_2$ 1 n, apoi amestecul se agită 2 h la 20°. Precipitatul de diazoderivat format se filtrează și se tasează energic pe filtru. Separat, într-un pahar, se amestecă 200 ml soluție 0,05 n de 2,4-diaminotoluen cu 105 g (100 ml) soluție CH_3COOH 10%, peste care se toarnă la 20°, sub agitare, întreaga cantitate de filtrat obținută la filtrarea diazoderivatului. După o agitare de 0,5 h la 20° se titrează excesul de 2,4-diaminotoluen, la 15°, cu soluție 0,05 n de sare de diazoniu a anilinei. *Solubilitatea* diazoderivatului sării monosodice a *acidului C* (%S), criteriu de puritate al sării monosodice a *acidului C*, ca produs tehnic, se calculează cu relația:

$$\%S = \frac{0{,}01626\,(200 \cdot f - V' \cdot f'}{32{,}5219} \cdot 100,$$

în care 0,01626 este masa [g] de sare monosodică a *acidului C* echivalentă cu 1 ml soluție 0,05 n de 2,4-diaminotoluen (sau 0,05 n de sare de diazoniu a anilinei); f — factorul de corecție al concentrației soluției de 2,4-diaminotoluen; V' — volumul [ml] soluției 0,05 n de sare de diazoniu a anilinei consumat; f' — factorul de corecție al concentrației soluției de sare de diazoniu a anilinei.

Solubilitatea unui produs tehnic de calitate bună este de maximum 7%.

2.5.2.6. **Determinarea solubilității sării monopotasice a acidului 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic (acidul H) — produs tehnic.** O cantitate de probă de produs tehnic (pastă ce conține sarea monosodică a *acidului H*) cîntărită exact, echivalentă cu 31,931 g (0,1 mol) *acid H* 100%, calculată după determinarea concentrației prin cuplare, se dizolvă într-o soluție formată din 50 ml soluție K_2CO_3 de concentrație 180 g/l și 100 ml apă, iar soluția rezultată se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon *Erlenmeyer* marcat cu semn la volumul de 900 ml. Amestecul se completează cu apă pînă la semn, la 10°, apoi se acidulează cu 37 g (33 ml) acid clorhidric 25%, temperatura crescînd pînă la 15°, se lasă în repaus 0,5 h la această temperatură, după care se filtrează cristalele de sare monopotasică a *acidului H* și se tasează. Filtratul se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un pahar și se titrează la 20° cu soluție $NaNO_2$ 0,1 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, timp de menținere 2 min). Solubilitatea sării monopotasice a *acidului H* (%S), criteriu de puritate a produsului tehnic analizat, se calculează cu relația:

$$\%S = \frac{0{,}031931 \cdot V \cdot f}{31{,}931} \cdot 100,$$

în care 0,031931 este masa [g] *de acid H* pur (M = 319,31) cu 1 ml soluție $NaNO_2$ 0,1 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,1 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

Solubilitatea produsului tehnic (maximum admis) ~ 8%.

2.6 DETERMINAREA CANTITATIVĂ A AMINODERIVAȚILOR ȘI HIDROXIDERIVAȚILOR AROMATICI

Analiza cantitativă a aminelor aromatice se poate efectua, după caz, prin diverse metode : diazotare, cuplare azoică, nitrozare, bromurare, iodurare, etc. Hidroxiderivații se pot analiza cantitativ prin cuplare azoică, nitrozare, bromurare, iodurare. Metoda aplicată depinde de structura și proprietățile aminei sau hidroxiderivatului respectiv.

2.6.1. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A AMINELOR AROMATICE PRIMARE PRIN REACȚIA DE DIAZOTARE

Transformarea aminelor aromatice primare în săruri de diazoniu sub acțiunea acidului azotos, în mediu de acid mineral apos (de obicei HCl, H_2SO_4), are loc conform ecuației :

$$ArNH_2 + HNO_2 + HX \rightarrow Ar\overset{+}{N} \equiv N]\, X^- + H_2O \quad (X = Cl,\ 1/2\ SO_4)$$

Deoarece acidul azotos este stabil în mediu apos numai la concentrații foarte mici și la rece, prepararea acestuia se face chiar în amestecul de reacție prin adăugarea treptată a unei soluții apoase de nitrit de sodiu (sau de potasiu) la soluția (sau suspensia) acidă și rece (de obicei 0—5°C) a sării aminei, care îl consumă pe măsură ce se formează, ecuația globală a diazotării fiind în acest caz următoarea :

$$ArNH_2 + NaNO_2 + 2HX \rightarrow Ar\overset{+}{N} \equiv N]\, X^- + NaCl + 2H_2O$$

Întrucît reacția de diazotare a unui număr mare de amine aromatice primare decurge rapid și cantitativ, necesitînd doar un foarte mic exces de acid azotos (respectiv de nitrit de sodiu), aceasta poate fi utilizată la determinarea cantitativă a aminelor respective. În principiu, metoda constă în adăugarea treptată, la soluția apoasă acidă și rece a aminei, a unei soluții de nitrit de sodiu de concentrație cunoscută, pînă atunci cînd în soluția analizată rămîne un exces mic, permanent, de acid azotos, decelabil cu un indicator sensibil; după cantitatea de nitrit de sodiu consumată se deduce apoi cantitatea de amină din proba analizată.

Nu toate aminele aromatice primare pot fi determinate cantitativ prin diazotare. De exemplu cele care au două grupe amino (NH_2) în același nucleu benzenic se analizează prin alte metode, deoarece la tratarea cu acid azotos în mediu de acid mineral dau reacții secundare: *orto* și *para*-fenilendiamina suferă reacții de oxidare, iar la *meta*-fenilendiamină au loc concomitent reacții de cuplare azoică între molecule de diamină diazotate și molecule nediazotate, cu formare de coloranți azoici; există însă și unele excepții, în cazul în care la nucleul benzenic mai există și alți substituenți (SO_3H, NO_2 etc). Dacă cele două grupe amino (NH_2) se află în nuclee benzenice diferite (cum este cazul benzidinei), atunci diazotarea acestora decurge normal. Unele amine aromatice primare care au o singură grupă NH_2 ce se diazotează greu și numai în condiții speciale, necesitînd pentru aceasta un exces mare de acid azotos,

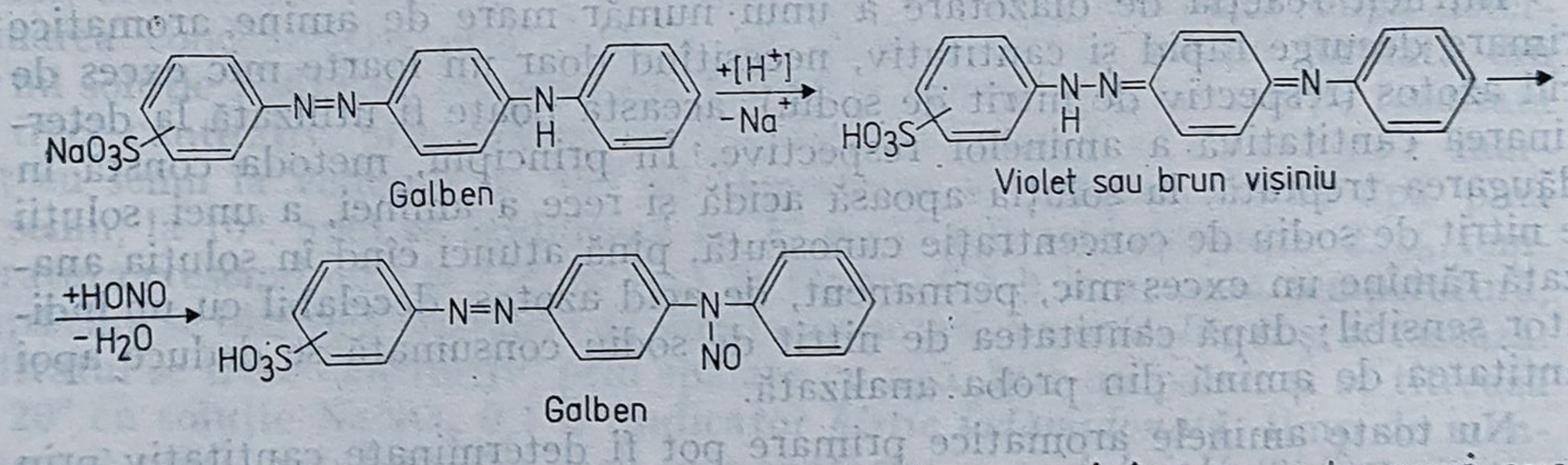
nu pot fi determinate cantitativ prin metoda diazotării, deoarece indicatorul pentru acidul azotos reacționează cu acesta înainte ca întreaga cantitate de amină să fie diazotată.

Drept indicator sensibil pentru decelarea micilor cantități de acid azotos, prezente în soluțiile apoase de acizi minerali la sfârșitul diazotării aminei, servește în majoritatea cazurilor *hîrtia iodamidonată*, o hîrtie de filtru impregnată cu iodură de potasiu și amidon (v. cap. 1.2); prin atingerea acesteia cu o picătură luată cu o baghetă din amestecul de reacție, final are loc oxidarea ionului de iodură de către acidul azotos, cu formare de iod, care colorează în albastru amidonul pe locul atins:

$$2KJ + 2HNO_2 + 2HCl \rightarrow J_2 + 2KCl + 2H_2O$$

Soluțiile apoase foarte concentrate de acizi minerali favorizează acțiunea oxidativă a aerului, care colorează *hîrtia iodamidonată* în albastru, mai încet însă decît în prezența acidului azotos; de asemenea și unii diazoderivați care sînt agenți oxidanți puternici (cei cu mai multe grupe nitro în moleculă) o pot colora. În aceste cazuri nu poate fi folosită *hîrtia iodamidonată* pentru determinarea sfîrșitului reacției de diazotare, ci se recurge la alți indicatori cum sînt *Galbenul metanil* și *Tropeolina OO* (v. tabelul 1.1). Culoarea acestora, violetă și respectiv brună-vișinie în mediu apos de acid mineral puternic (HCl, H_2SO_4), virează în galben sub acțiunea acidului azotos datorită transformării lor în N-nitrozoderivați; determinările făcute cu ajutorul acestor indicatori sînt mai puțin precise.

Coloranții *Galben metanil* și *Tropeolina 00* au în mediu neutru și bazic structură benzoazoidică galbenă, iar în mediu acid puternic structură benzochinoidică violetă și respectiv brună-vișinie; prin N-nitrozare la restul de difenilamină revine culoarea galbenă deoarece nu mai este posibilă structura benzochinoidică:



Reacția de diazotare decurge cantitativ numai în prezența unui exces de acid mineral. De asemenea, identificarea excesului de acid azotos cu hîrtie *iodamidonată* necesită prezența acidului mineral; din acest motiv, în timpul titrării unei amine aromatice primare prin diazotare, se controlează ca soluția să aibă în permanență reacție pozitivă față de *hîrtia roșu Congo*.

Pentru obținerea de rezultate precise, la titrarea prin diazotare a aminelor aromatice primare trebuie să se lucreze în condiții optime, în care reacția are loc rapid, fără pierderi de acid azotos și fără formare de produse secundare, condiții dependente de proprietățile aminei; în acest sens, trebuie să se țină seamă de viteza de diazotare a aminei (variabilă de la o amină la alta, dependentă de aciditate și temperatură), de solubilitatea aminei în

soluția acidă (de obicei HCl), de stabilitatea diazoderivatului format (dependentă și de temperatură), de posibilitatea de formare a unor produse secundare (diazoaminoderivați, hidroxiderivați).

Adăugarea soluției de nitrit de sodiu la soluția acidă a aminei nu trebuie făcută cu o viteză mai mare decît cea a reacției de diazotare, pentru a se evita acumularea de cantități mărite de acid azotos în soluție care ar depăși concentrația limită la care începe descompunerea acestuia și care ar conduce în mod evident la rezultate inexacte ale analizei.

Viteza reacției de diaztare a unei amine aromatice primare depinde de structura acesteia și mai ales de natura substituenților grefați pe nucleu. Astfel, aminele care conțin în moleculă substituenți electronodonori (Alc, OAlc, $N(Alc)_2$ etc.), în special în pozițiile *orto* și/sau *para* față de grupa amino(NH_2), au proprietăți bazice mai pronunțate, trec relativ ușor în săruri solubile în soluții apoase relativ slab acide, se diazotează încet și formează în majoritatea cazurilor diazoderivați puțin stabili; viteza diazotării este în acest caz maximă la o aciditate medie, care, dacă este depășită, scade din nou. Aminele care conțin însă în moleculă substituienți electronoatrăgători (NO_2, halogen etc.), mai ales în pozițiile *orto* și/sau *para* față de grupa amino(NH_2), sînt baze mai slabe, care trec în săruri solubile numai în soluții apoase puternic acide, se diazotează rapid, viteza reacției de diazotare crește o dată cu creșterea acidității mediului și rezultă diazoderivați relativ mai stabili (numai în soluții acide !). Aminele care au grupe sulfonice sau carboxilice în moleculă se diazotează rapid și formează diazoderivați stabili. De multe ori însă acizii aminosulfonici și aminocarboxilici, precum și diazoderivații lor, sînt greu solubili în soluții apoase acide, ceea ce îngreuiază dozarea lor; astfel de aminoacizi sînt însă solubili în soluții apoase alcaline, ca săruri ale grupei acide (H_2NArSO_3Na, $H_2NArCOONa$).

Titrarea aminei prin diazotare are loc cel mai bine dacă aceasta se află complet în soluție, ceea ce nu este posibil în toate cazurile, aceasta depinzînd și de natura acidului utilizat. În cazul în care solubilitatea sării aminei este redusă, se lucrează la o diluție foarte înaintată a masei de reacție sau trebuie ca sarea aminei să fie foarte fin dispersată.

După condițiile de dizolvare a aminelor aromatice primare supuse diazotării, acestea se împart în următoarele patru categorii:

a) amine ce formează clorhidrați ușor solubili în apă și în soluție diluată de HCl, cum sînt: anilina, alchilaniline, 3-nitroanilina și 4-nitroanilina, aminofenolii, N,N-dialchilarilamine etc.; acestea se dizolvă prin introducerea în soluție apoasă diluată a cantității necesare de acid și apoi se titrează prin adăugare de soluție apoasă de nitrit de sodiu;

b) acizi aminomonosulfonici, acizi aminopolisulfonici și acizi aminocarboxilici, cu solubilitate moderată în apă ca acizi liberi, cum sînt: acidul sulfanilic, acidul metanilic, acidul anilindisulfonic (2,4 și 2,5), acizii naftilamino-6 și 7-sulfonic, acizii naftilaminodisulfonici și trisulfonici, acidul antranilic etc.; aceștia se dizolvă inițial în apă ca săruri alcaline, la o diluție suficientă ca să nu precipite prin acidulare, după care soluțiile obținute se acidulează și se titrează imediat cu soluție apoasă de nitrit de sodiu;

c) acizi aminosulfonici foarte greu solubili în apă ca acizi liberi, ca de exemplu acidul naftionic, acidul 1-naftilamino-8-sulfonic etc.; și aceștia se dizolvă în apă ca săruri alcaline, apoi soluțiile obținute de asemenea se diluează, însă mai mult ca în cazul precedent, după care se acidulează, cînd o

parte din produs precipită și se titrează cu soluție apoasă de nitrit de sodiu (avîndu-se în vedere faptul că sărurile de diazoniu rezultate sînt ceva mai stabile la temperatură, titrarea se efectuează la 20—40°);

d) amine fără grupe acide (sulfonică sau carboxilică) în moleculă, foarte puțin solubile în apă și în soluție diluată de HCl sub formă de baze libere și respectiv de clorhidrați (de ex. aminoantrachinonele); acestea se dizolvă de obicei într-o cantitate mare de acid acetic glacial sau de etanol, se adaugă soluție concentrată de HCl sau H_2SO_4, după care se efectuează titrarea cu soluție apoasă de nitrit de sodiu.

Cantitatea de acid mineral care se adaugă la titrarea prin diazotare a aminelor aromatice primare este întotdeauna ceva mai mare decît cea teoretic necesară (2 echivalenți gram pentru 1 mol de amină); aminele mai bazice necesită pentru dizolvare un exces mai mic de acid, pe cînd în cazul aminelor mai puțin bazice excesul de acid este foarte mare. Excesul de acid este necesar și pentru a împiedica reacția secundară de formare de diazoaminoderivat, care are loc prin cuplarea diazoderivatului format la azotul aminei încă nereacționată ce a ce ar denatura rezultatul analizei:

$$ArN\overset{+}{\equiv}N]Cl^- + ArNH_2 \underset{+HCl}{\overset{-HCl}{\rightleftharpoons}} ArN = N-HNAr$$

Temperatura la care se efectuează titrarea aminelor aromatice primare cu soluție apoasă de nitrit de sodiu depinde de stabilitatea diazoderivatului format; o parte din acesta se poate descompune la o anumită temperatură cu formare de hidroxiderivat corespunzător, care eventual cuplează cu diazoderivatul și rezultă un colorant. Temperaturi mai ridicate favorizează și descompunerea acidului azotos. Din aceste motive titrarea aminelor care formează diazoderivați nestabili se efectuează la 0—5°, a celor care formează diazoderivați mai stabili, la 10—20° și doar în unele cazuri (la unii acizi aminoarilsulfonici) operația are loc la temperaturi mai mari (20—40°).

După cum s-a mai menționat, viteza adăugării soluției de nitrit trebuie să fie corelată cu viteza de diazotare a aminei, aceasta depinzînd și de natura acidului mineral utilizat. Astfel, în soluții clorhidrice diazotarea este mai rapidă decît în soluții apoase sulfurice. O accelerare deosebită a vitezei de diazotare a anumitor amine mai bazice, cum este anilina și toluidina, o produce prezența anionului Br^-, de aceea la titrarea acestora se adaugă la soluția clorhidrică a aminei și o cantitate de KBr; în lipsa acesteia titrarea ar dura foarte mult, ceea ce ar conduce și la rezultate inexacte.

Determinarea existenței acidului azotos liber în exces se face prin atingerea *hîrtiei iodamidonate* cu o picătură luată cu bagheta din masa de reacție spre sfîrșitul titrării, după fiecare adaos mic de soluție de nitrit de sodiu din biuretă și după trecerea unui anumit timp, necesar pentru ca acidul azotos format să poată reacționa cu amină existentă eventual încă în amestec. Timpul de așteptare de la adăugarea unei mici porții de soluție de nitrit de sodiu și pînă la efectuarea testului cu *hîrtia iodamidonată* depinde de viteza de diazotare a aminei; astfel, la aminele care se diazotează rapid acest timp este de 1 min, iar la cele care se diazotează mai încet durata este de 5 min și chiar mai mult.

În timpul titrării cu soluția de nitrit de sodiu, amina analizată trebuie să se găsească pe cît este posibil în soluție, de aceea pentru fiecare caz în

parte se alege o concentrație potrivită a aminei, o anumită concentrație a acidului mineral și o anumită temperatură de lucru, toate acestea pentru a se evita precipitarea aminei sau a sării acesteia. Aminele ușor solubile în soluții apoase acide se titrează la o concentrație mai mare, în general în cantități mai mari și cu soluție de $NaNO_2$ 0,5 n sau 1 n, iar aminele foarte greu solubile în mediu apos acid, cum sînt acizii aminosulfonici, se titrează în soluții foarte diluate; în general se iau pentru aceasta probe mici și se utilizează soluție de $NaNO_2$ 0,1 n. Uneori, acizii aminosulfonici extrem de greu solubili în apă se titrează prin așa numita *diazotare indirectă*. Pentru aceasta, se dizolvă acidul aminosulfonic într-un volum mare de apă care conține și cantitatea echivalentă de alcalii pentru formarea sării acidului, apoi se adaugă circa 95% din cantitatea de soluție de nitrit de sodiu presupusă a fi necesară pentru diazotarea întregii cantități de amină, după care se adaugă rapid și sub o bună agitare, cantitatea necesară de soluție de HCl; în primul moment soluția conține o cantitate mare de acid azotos, care se consumă însă foarte repede, acest tip de amine diazotîndu-se rapid, mai ales că produsul nu are timp să precipite sau precipită foarte fin. Amestecul se agită un timp pînă ce se consumă acidul azotos și soluția nu mai dă reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, apoi se continuă titrarea în mod obișnuit pînă la apariția unui mic exces de acid azotos care se menține permanent. Lucrînd în acest fel se obțin de obicei valori ceva mai mari, datorită pierderilor mai accentuate de acid azotos. Din această cauză se repetă operația, adăugînd însă de la început la soluția alcalină a acidului aminosulfonic întreaga cantitate de soluție de nitrit de sodiu determinată la prima titrare. Repetînd eventual încă o dată același mod de lucru, se poate obține valoarea corectă a titrării.

Unele amine care nu conțin grupe sulfonice sau carboxilice sînt totuși foarte greu solubile în soluții apoase diluate de acizi, de exemplu aminoantrachinonele. Acestea se dizolvă într-o cantitate mare de acid acetic glacial și se adaugă apoi soluție de HCl sau se dizolvă în acid sulfuric concentrat și se adaugă apoi acid acetic glacial, după care se face titrarea cu soluție de nitrit de sodiu. În acest caz este foarte dificil să se determine punctul final al titrării, fiind necesar să se distingă pata produsă pe *hîrtia iodamidonată* de către acidul azotos față de pata pe care o produce mai tîrziu aciditatea excesivă, acest lucru depinzînd și de calitatea *hîrtiei iodamidonate*.

Sensibilitatea *hîrtiei iodamidonate* depinde de modul cum aceasta a fost preparată. Dacă sensibilitatea este scăzută, atunci *hîrtia iodamidonată* va reacționa numai cu un exces mai mare de acid azotos, deci și rezultatul analizei va fi mai mare decît cel real. De aceea este necesar să se efectueze în paralel o *probă oarbă*, care constă în următoarele: se titrează cu soluție de nitrit de sodiu o soluție compusă din aceeași cantitate de apă și acid, dar fără amină, pentru a se determina la ce volum de soluție de nitrit adăugat *hîrtia iodamidonată* va da reacție pozitivă; volumul soluției de nitrit astfel determinat se scade din cel consumat la titrarea aminei în aceleași condiții, iar rezultatul obținut se va lua în considerație pentru dozarea aminei.

2.6.1.1. **Determinarea cantitativă a anilinei.** O cantitate de 10—12 g anilină tehnică, cîntărită exact (*m*), se dizolvă sub formă de clorhidrat într-o soluție preparată prin amestecarea a 29,5 g (25 ml) acid clorhidric 36% cu

100 ml apă, soluția obținută se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 500 ml (V_b), care se completează apoi cu apă pînă la semn. Se iau cu o pipetă (V_p) 50 ml din soluția astfel preparată și se introduc într-un pahar, se diluează cu 100 ml apă, se adaugă 21,5 g (20 ml) soluție KBr 10% și se titrează la 15—20° cu soluție $NaNO_2$ 0,5 n pînă la reacția pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 10 min de la ultima adăugare de soluție de nitrit.

Conținutul procentual ($\%C_a$) de anilină pură în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_a = \frac{E \cdot V \cdot n \cdot f}{m} \cdot \frac{V_b}{V_p} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; E — masa [g] de anilină pură echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 1 n (0,09313 g); V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat; n — normalitatea soluției de $NaNO_2$ (0,5 n); f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$; V_b — volumul [ml] balonului cotat (500 ml); V_p — volumul [ml] pipetei (50 ml).

În condiții asemănătcare se determină cantitativ: 2-toluidina și 4-toluidina (E=0,10716), 2-aminoanisolul și 4-aminoanisolul (E=0,12316), 2-aminofenetolul și 4-aminofenetolul (E=0,13718), 4-aminofenolul (E=0,10913). 3-Toluidina, 2,4-dimetilanilina (E=0,12118) și 2,5-dimetilanilina trebuiesc titrate (prin aceeași metodă) la temperatură mai joasă (0-5°), deoarece diazoderrvații lor sînt mai instabili.

În tabelul 2.4 sînt date indicații generale asupra condițiilor optime de determinare cantitativă prin diazotare a unor amine aromatice primare, după modelul rețetei 2.6.1.1.

2.6.1.2. Determinarea cantitativă a 2-toluidinei și a conținutului de 4-toluidină (produs secundar). Pentru determinarea conținutului de izomer *para* în amestec, acesta se precipită sub formă de oxalat acid insolubil în eter (*para*—$CH_3C_6H_4\overset{+}{N}H_3 \cdot {}^-OOC—COOH$), care se separă prin filtrare, se dizolvă în apă și se titrează cu soluție de NaOH în prezență de *fenolftaleină*. Separat se determină prin metoda diazotării conținutului global de 2-toluidină și 4-toluidină, apoi se calculează prin diferență conținutul de 2-toluidină.

Determinarea conținutului de 4-toluidină. O probă de circa 2 g 2-toluidină tehnică (uscată în prealabil în prezența de K_2CO_3 calcinat, timp de 18 h și filtrată printr-un filtru de hîrtie), cîntărită exact (m_1), se introduce într-un balon *Erlenmeyer* de 400 ml, cu dop rodat și se dizolvă în 80 ml eter etilic anhidru[1]. La soluția eterică obținută se adaugă 10 ml de soluție de acid oxalic în eter, preparată prin dizolvarea în 50 ml eter anhidru a 0,18 g acid oxalic uscat (uscarea acidului oxalic se face la 95—100°, pînă la greutate constantă); are loc precipitarea oxalatului acid de 4-toluidină, care după circa 15 min se filtrează printr-un filtru cu placă poroasă de sticlă (Gooch nr. 2 sau nr. 3) sau printr-un alt filtru ce nu lasă cenușă și se spală pe filtru de cinci ori cu cîte 20 ml eter anhidru, sub un vid slab. Filtrul cu precipitat se așează cu coada pîlniei în gîtul unui balon curat, apoi se dizolvă precipi-

[1]) Se spală eterul etilic de 3—4 ori cu apă pentru îndepărtarea etanolului (volumul apei este de fiecare dată egal cu cel al eterului), apoi se usucă 48 h cu $CaCl_2$ (80—100 g $CaCl_2$ la 1 l de eter) într-un balon închis cu dop prevăzut cu un tub umplut cu $CaCl_2$, după care eterul se separă de $CaCl_2$ și se distilă pe baie de apă fierbinte, iar distilatul se prinde într-un vas închis cu un dop prevăzut cu un tub umplut cu $CaCl_2$.

Tabelul 2.4

Data generale referitoare la condițiile optime de determinare cantitativă prin diazotare a unor amine aromatice primare, după modelul rețetei 2.6.1.1.

Nr. crt.	Denumirea aminei	Masa moleculară	Apă necesară pentru 1 mol amină [l]	Soluție HCl 36% necesară pentru 1 mol amină [ml]	Adaos de KBr pentru 1 mol amină [g]	Temperatura la diazotare [°C]	Viteza de titrare	Timp de așteptare pentru consumarea acidului azotos [min]
1	Anilină	93,13	15	250	200	15—20	medie	10
2	2-Toluidină	107,16	15	250	200	15—20	medie	10
3	3-Toluidină	107,16	18	250		0—5	medie	10
4	4-Toluidină	107,16	15	250	200	15—20	medie	10
5	2,4-Dimetilanilină	121,18	18	250		0—5	medie	10
6	2,5-Dimetilanilină	121,88	18	250		0—5	medie	10
7	2-Aminoanisol	123,16	18	250		15—20	înceată	10
8	4-Aminoanisol	123,16	18	250		15—20	înceată	10
9	2-Aminofenetol	137,18	18	250		15—20	înceată	10
10	4-Aminofenetol	137,18	18	250		15—20	înceată	10
11	2-Nitroanilină	138,13	16	2000		8—10	rapidă	0,5
12	3-Nitroanilină	138,13	16	2000		8—10	rapidă	0,5
13	4-Nitroanilină	138,13	16	2000		8—10	rapidă	0,5
14	4-Amino-3-nitrotoluen	152,15	16	4000+ +2400(CH_3COOH)		15—20	rapidă	1
15	4-Aminofenol	109,13	15	250		15—20	medie	10
16	1-Naftilamină	143,19	11	350		0—2	rapidă	1

tatul de pe filtru turnînd peste acesta 100—130 ml apă caldă (60—70°) împărțită în 5—6 porții, iar soluția se culege în balon; aceasta se trece apoi cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon *Erlenmeyer* și se titrează cu soluție NaOH 0,02 n dintr-o microbiuretă, folosind *fenolftaleină* drept indicator.

Conținutul procentual ($\%C_{4-t}$) de 4-toluidină pură în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{4-t} = \frac{0{,}001071 \cdot V_1 \cdot f_1}{m_1} \cdot 100,$$

în care m_1 este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,001071 — masa [g] de 4-toluidină pură (precipitată ca oxalat acid) echivalentă cu 1 ml soluție de NaOH 0,02 n; V_1 — volumul [ml] soluției de NaOH 0,02 n consumat; f_1 — factorul de corecție al concentrației soluției de NaOH.

Determinarea conținutului în 2-toluidină. O probă de circa 10 g de 2-toluidină tehnică, cîntărită exact (m_2), se dizolvă sub formă de clorhidrat în 26,5 g (25 ml) acid clorhidric 12%, soluția obținută se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 500 ml, care se completează cu apă pînă la semn. Se iau 50 ml din această soluție, se amestecă cu 10 ml acid clorhidric 36% și 21,5 g (20 ml) soluție KBr 10%, și se titrează la 10—15° cu soluție $NaNO_2$ 0,5 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 10 min).

Conținutul procentual ($\%C_{2-t}$) de 2-toluidină pură în proba analizată se calculează cu relația.

$$\%C_{2-t} = \frac{0{,}05358 \cdot V_2 \cdot f_2}{m_2} \cdot \frac{500}{50} \cdot 100 - \%C_{4-t}$$

în care m_2 este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,05358 — masa [g] de 2-toluidină pură echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,5 n; V_2 — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat; f_2 — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$; $\%C_{4-t}$ — conținutul procentual de 4-toluidină pură în probă.

2.6.1.3. **Determinarea cantitativă a 4-nitroanilinei.** O probă de circa 3 g de 4-nitroanilină tehnică, cîntărită exact (m), se dizolvă la cald sub formă de clorhidrat într-o soluție preparată din 53 g (45 ml) acid clorhidric 36% și 50 ml apă, apoi se adaugă 250—300 g gheață și se titrează la 8—10° cu soluție $NaNO_2$ 1 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 30 s).

Conținutul procentual ($\%C_{na}$) de 4-nitroanilină pură în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{na} = \frac{0{,}13813 \cdot V \cdot f}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,13813 — masa [g] de 4-nitroanilină pură echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 1 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 1n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

4-Nitroanilina se dizolvă greu în soluții apoase acide diluate, de aceea este necesar să fie dizolvată la cald în acid clorhidric relativ concentrat. La titrare soluția de $NaNO_2$ se adaugă relativ repede, pentru a se evita reacția secundară de formare a diazominoderivatului.

Toate nitroaminele din seria benzenului se titrează în condiții asemănătoare cu cele descrise la 4-nitroanilină. Probele de amină se dizolvă în prezența unui exces de acid, de obicei prin încălzire, iar titrarea cu soluție de nitrit se face repede, la circa 10°. Deosebiri există în modul de dizolvare inițială a aminei, pentru care trebuie să se aleagă condiții optime, specifice fiecărei substanțe (v. și tabelul 2.4).

2.6.1.4 **Determinarea cantitativă a 4-amino-3-nitrotoluenului.** O probă de circa 7—8 g de 4-amino-3-nitrotoluen tehnic, cîntărită exact (m), se dizolvă prin încălzire sub formă de clorhidrat într-un amestec format din 120 ml CH_3COOH și 200 ml acid clorhidric 36% și se aduce cantitativ într-un balon cotat de 750 ml, care se completează apoi pînă la semn cu CH_3COOH. Se iau 250 ml din soluția astfel preparată, se amestecă cu 400 ml apă și se titrează la 15—20° cu soluție $NaNO_2$ 0,5 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 1 min).

Conținutul procentual ($\%C_{ant}$) de 4-amino-3-nitrotoluen pur în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{ant} = \frac{0{,}076075 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{750}{250} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,076075 — masa [g] de 4-amino-3-nitrotoluen pur echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,5 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

2.6.1.5. **Determinarea cantitativă a 2-amino-4-nitroanisolului.** O probă de circa 3 g de 2-amino-4-nitroanisol tehnic, cîntărită exact (m), se freacă într-un mojar cu 3 ml acid clorhidric 36% pentru formarea clorhidratului. Acesta se transferă apoi cantitativ, prin spălare cu 200 ml apă fierbinte, într-un pahar, se mai adaugă 200 ml apă și 15 ml acid clorhidric 36%, se agită cîteva minute și se răcește la 15—20°, după care se titrează la această temperatură cu soluție $NaNO_2$ 0,5 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 1 min).

Conținutul procentual ($\%C_{ana}$) de 2-amino-4-nitroanisol pur în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{ana} = \frac{0{,}084075 \cdot V \cdot f}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,084075 — masa [g] de 2-amino-4-nitroanisol pur echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,5 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

2.6.1.6. **Determinarea cantitativă a 1,4-fenilendiaminei (1,4-diaminobenzen).** Metoda de dozare a 1,4-fenilendiaminei se bazează pe faptul că în mediu de acid acetic se diazotează cantitativ numai o grupă amino a acesteia, compusul diazo care se formează fiind probabil de formă:

$$N \equiv \overset{+}{N}C_6H_4\ddot{N}H]^-.$$

O probă de circa 4 g de 1,4-fenilendiamină tehnică, cîntărită exact (m), se dizolvă în 100 ml apă acidulată cu 5 ml acid clorhidric 36%, soluția se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 500 ml, care se completează apoi cu apă pînă la semn. Se iau 50 ml din soluția astfel preparată, se adaugă 5 ml acid clorhidric 36%, 35 ml CH_3COOH și apă pînă la un volum de 300—350 ml, amestecul se răcește la 5° și se titrează la această temperatură cu soluție $NaNO_2$ 0,1 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de cinci minute).

Conținutul procentual ($\%C_{fda}$) de 1,4-fenilendiamină pură în proba analizată se calculea ă cu relația

$$\%C_{fda} = \frac{0{,}010814 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{500}{50} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,010814 — masa [g] de 1,4-fenilendiamină pură echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,1 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,1 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

2.6.1.7. Determinarea cantitativă a acidului sulfanilic. Acidul sulfanilic și diazoderivatul său sînt greu solubili în apă, de aceea produsul tehnic supus analizei se dizolvă în apă ca sare de sodiu sau de amoniu, apoi se reprecipită fin prin acidulare în soluție foarte diluată pentru a ușura astfel diazotarea.

O probă de circa 5 g acid sulfanilic tehnic uscat sau 7—8 g pastă umedă, cîntărită exact (m), se ampastează cu 250 ml apă și se dizolvă ca sare de amoniu prin adăugare de soluție NH_3 20% pînă la reacție negativă pe *hîrtie roșu Congo*, apoi soluția se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 500 ml, care se completează pînă la semn cu apă. Se iau 50 ml din soluția de sulfanilat de amoniu astfel preparată, se diluează cu 200 ml apă, se adaugă soluție HCl 1 n ($\approx$ 3,6%) pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie roșu Congo*, apoi încă 10 ml soluție HCl 36%, după care se titrează la 15—20° cu soluție $NaNO_2$ 0,1 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere 1—2 min).

Conținutul procentual ($\%C_{as}$) de acid sulfanilic pur în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{as} = \frac{0{,}01732 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{500}{50} \cdot 100$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,01732 — masa [g] de acid sulfanilic pur echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,1 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,1 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

În același fel se pot doza și alți acizi aminoarilsulfonici, greu solubili în apă, ca de exemplu: acidul 2-aminotoluen-5-sulfonic, acidul 4-aminotoluen-3-sulfonic, acidul 2-amino-4-nitrobenzensulfonic, acidul 3-amino-4-metoxibenzensulfonic, acidul 5-amino-2-metoxibenzensulfonic, acidul 2-amino-5-etoxibenzensulfonic, acidul 4-amino-2-clortoluen-5-sulfonic, acidul 2,5-dicloranilin-4-sulfonic, acidul 2-amino-4-clordifenileter-4′-sulfonic, acidul 1-naftilamino-4-sulfonic.

2.6.1.8. Determinarea cantitativă a acidului metanilic. Acidul matanilic și diazoderivatul său au o solubilitate bună în apă, de aceea determinarea se poate face prin dizolvarea directă a probei de produs tehnic în apă.

O probă de circa 10—14 g acid metanilic tehnic uscat sau 15—20 g pastă umedă, cîntărită exact (m), se dizolvă în 350 g apă la 80°, soluția obținută se răcește la 20°, se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 500 ml, care se completează apoi la semn cu apă. Se iau 50 ml din soluția de acid metanilic astfel preparată, se diluează cu 200 ml apă, se adaugă 15 ml soluție HCl 36% și se titrează la 15—20° cu soluție $NaNO_2$ 0,1 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere 1—2 min).

Conținutul procentual ($\%C_{am}$) de acid metanilic pur în proba analizată se calculează cu aceeași relație ca la analiza anterioară, unde 0,01732 este masa [g] de acid metanilic pur echivalentă cu 1 ml soluție $NaNO_2$ 0,1 n.

2.6.1.9. Determinarea cantitativă a acidului 2, 5-diaminobenzensulfonic, O cantitate de circa 3 g turtă umedă conținînd acid 2,5-diaminobenzensulfonic, cîntărită exact (m), se ampastează cu 100 ml apă, se adaugă 2—3 ml soluție NH_3 25%, soluția obținută se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 500 ml, care se completează apoi cu apă pînă la semn. Se iau 50 ml din soluția de 2,5-diaminobenzensulfonat de amoniu astfel preparată, se adaugă 2 ml soluție HCl 32% și 12 ml CH_3COOH, se răcește amestecul la 0—5° prin adăugare de mici bucățele de gheață și se titrează cu soluție $NaNO_2$ 0,1 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 1—2 min.).

Conținutul procentual ($\%C_{adbs}$) de acid 2,5-diaminobenzensulfonic pur în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{adbs} = \frac{0{,}01882 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{500}{50} \cdot 100,$$

în care 0,01882 este masa [g] probei luate pentru analiză; m, V și f au aceleași semnificații ca la analiza 2.6.1.7.

2.6.1.10. Determinarea cantitativă a acidului antranilic. O probă de circa 2 g acid antranilic tehnic uscat, cîntărită exact (m), se dizolvă în 44 g (40 ml) soluție Na_2CO_3 10% și se diluează cu 300 ml apă. La soluția de antranilat de sodiu rezultată se adaugă apoi acid clorhidric 36% pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie roșu Congo*, se răcește la 20° și se titrează la această temperatură cu soluție $NaNO_2$ 0,5 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 2 min).

Conținutul procentual ($\%C_{aa}$) de acid antranilic pur în proba analizată se calculează cu relația.

$$\%C_{aa} = \frac{0{,}06857 \cdot V \cdot f}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,06857 — masa [g] de acid antranilic pur echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,5 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

2.6.1.11 **Determinarea cantitativă a 1-naftilaminei.** O cantitate de circa 15 g 1-naftilamină tehnică, cîntărită exact (m), se topește prin încălzire cu 250 ml apă, apoi se adaugă încet o soluție diluată de HCl ($\approx$ 10%) preparată prin amestecarea a 11 ml acid clorhidric 36% cu 34 ml apă. Se trece soluția de clorhidrat de 1-naftilamină cantitativ, prin spălare cu apă, într-un

balon cotat de 1 l, care se completează cu apă pînă la semn. Se iau 50 ml din soluția astfel preparată, se diluează cu 350—400 ml apă, se adaugă 10—15 ml acid clorhidric 36% și se titrează la 0—2° cu soluție de $NaNO_2$ 0,5 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de un minut)[1].

Conținutul procentual ($\%C_{na}$) de 1-naftilamină pură în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{na} = \frac{0{,}071595 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{1000}{50} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luate pentru analiză; 0,071595 — masa [g] de 1-naftilamină pură echivalentă cu 1 ml soluție $NaNO_2$ 0,5 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

2.6.1.12 Determinarea cantitativă a acidului naftionic (sare de sodiu). O cantitate de circa 2—3 g naftionat de sodiu[2] tehnic, cîntărită exact (m_1), se dizolvă în 1800 ml apă la 45°, soluția obținută se răcește la 30—35°, se adaugă 30,9 g (30 ml) soluție HCl 6% și se titrează cu soluție $NaNO_2$ 0,5 n la 30—35° în felul următor: se adaugă repede 5—6 ml soluție de nitrit, apoi încă 30 ml soluție HCl 6% și în continuare se adaugă încet soluție de nitrit pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 1 min de la ultima adăugare de soluție de nitrit.

Conținutul procentual ($\%C_{an}$) de acid naftionic pur în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{an} = \frac{0{,}111625 \cdot V_1 \cdot f_1}{m_1} \cdot 100,$$

în care m_1 este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,111625[3] — masa [g] de acid naftionic pur echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,5 n; V_1 — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat; f_1 — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

Rezultatul analizei poate să includă și eventualele urme de 1-naftilamină, 2-naftilamină sau acid 2-naftilamino-6-sulfonic (*acid Brönner*) care pot să existe în produsul impur. Prezența 2-naftilaminei și a *acidului Brönner* se detectează cromatografic (v. tabelul 4.2). 1-Naftilamina se determină cantitativ. Pentru aceasta se iau circa 15 g de naftionat de sodiu tehnic, cîntărite exact (m_2), se amestecă cu 200 ml apă fierbinte, se adaugă Na_2CO_3 pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie galben briliant* și se antrenează 1-naftilamina cu vapori de apă pînă se colectează un volum de 2 l de lichid condensat; acesta se acidulează cu 25 ml acid clorhidric 36%, se răcește la 0-2° și se titrează la această temperatură cu o soluție $NaNO_2$ 0,1 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de un minut). Conținutul procentual ($\%C_{na}$) de 1-naftilamină în proba analizată se calculează cu relația

$$\%\, C_{na} = \frac{0{,}014319 \cdot V_2 \cdot f_2}{m_2} \cdot 100,$$

în care m_2 este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,014319 — masa [g] de 1-naftilamină pură echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,1 n; V_2 — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,1 n consumat; f_2 — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

---

[1] Diazotarea are loc rapid, nefiind nevoie de adaos de KBr.

[2] În cazul acidului naftionic, solubilizarea acestuia în apă ca naftionat de sodiu se face prin adaos de soluție Na_2CO_3 10% pînă la pH = 7,5.

[3] 0,12265 în cazul în care se calculează conținutul procentual de naftionat de sodiu.

2.6.1.13. **Determinarea cantitativă a acidului 1-amino-8-naftol-4-sulfonic (Acidul Chicago S).** *Acidul Chicago S* se poate doza atît prin diazotare cît și prin cuplare azoică (v. analiza 2.6.2.4); metoda diazotării este mai simplă și mai precisă.

O probă de circa 25 g produs pastă, cîntărită exact (m), se dizolvă într-o soluție preparată prin amestecarea a 60 g (55 ml) soluție Na_2CO_3 10% cu 500 ml apă, soluția sării de sodiu a *acidului Chicago S* se trece apoi cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1 l, care se completează cu apă pînă la semn. Se iau 100 ml din soluția astfel preparată, se diluează cu 500 ml apă, se adaugă 25 ml acid clorhidric 36% și se titrează imediat, la 15—20°, cu soluție de $NaNO_2$ 0,1 n în felul următor: 95% din cantitatea preconizată de soluție de nitrit se adaugă repede, sub agitare energică, apoi restul de soluție de nitrit necesară cîte 1 ml și final cîte 0,5 ml, cu timp de menținere de 3 min după fiecare adăugare, pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*.

Conținutul procentual ($\%C_{acs}$) de *acid Chicago S* pur în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{acs} = \frac{0{,}023925 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{1000}{100} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,023925 — masa [g] de *acid Chicago S* pur echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,1 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,1 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

2.6.1.14. **Determinarea cantitativă a acidului 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic (Acidul H).** *Acidul H*, spre deosebire de alți acizi aminonaftolsulfonici care se dozează de obicei numai prin cuplare azoică, se poate determina cantitativ atît prin cuplare cît și prin diazotare. Datorită solubilității sale relativ mari în mediu acid, în comparație cu alți acizi aminonaftolsulfonici, precum și datorită faptului că se diazotează ușor și cantitativ, se preferă metoda de dozare prin diazotare a *acidului H*, ca fiind mai simplă.

O cantitate de circa 60 g produs pastă, cîntărită exact (m), se dizolvă într-o soluție preparată prin amestecarea a 66 g (60 ml) soluție Na_2CO_3 10% cu 500 ml apă, soluția sării de sodiu a *acidului H* se trece apoi cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1 l, care se completează cu apă pînă la semn. Se iau 250 ml din soluția astfel preparată, se amestecă cu 500 ml apă, se adaugă 37 g (35 ml) acid clorhidric 12% și se titrează imediat la 20° cu soluție de $NaNO_2$ 0,5 n în felul următor: 95% din cantitatea preconizată de soluție de nitrit se adaugă repede, sub agitare energică, iar restul de soluție de nitrit necesară se adaugă în picături, cu timp de menținere de 2 min după fiecare adăugare, pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*. *Acidul H* nu trebuie să precipite în timpul titrării cu soluția de nitrit; în caz contrar se va repeta analiza.

Conținutul procentual ($\%C_{aH}$) de *acid H*[1] în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{aH} = \frac{0{,}159655 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{1000}{250} \cdot 100,$$

[1]) Rezultatul determinării include și dozarea unei mici cantități de *acid T* aflat în amestec ca impuritate.

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,159655 — masa [g] de *acid H* pur, ca acid liber[1], echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,5 n ; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat ; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

2.6.1.15. Determinarea cantitativă a 1-aminoantrachinonei O probă de circa 0,5 g de 1-aminoantrachinonă tehnică, cîntărită exact (m), se dizolvă în 50 ml acid sulfuric 96%, printr-o încălzire de scurtă durată într-un pahar, la o temperatură de maximum 70°. Soluția obținută se diluează cu 200 ml CH_3COOH și 50 ml apă (adăugată încet, cu atenție), se răcește într-o baie cu apă și gheață la 20° și se titrează la această temperatură cu soluție de $NaNO_2$ 0,1 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de cinci minute).

Conținutul procentual ($\%C_{1-aa}$) de 1-aminoantrachinonă pură în proba analizată se calculează cu relația :

$$\%C_{1-aa} = \frac{0{,}022323 \cdot V \cdot f}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,022323 — masa [g] de 1-aminoantrachinonă pură echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,1 n ; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,1 n consumat ; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

2.6.1.16. Determinarea cantitativă a 2-aminoantrachinonei. O probă de circa 2 g de 2-aminoantrachinonă tehnică, cîntărită exact (m), se dizolvă în 50 ml acid sulfuric 96%, printr-o încălzire de scurtă durată la 70° într-un pahar. Soluția obținută se diluează cu 200 ml CH_3COOH și 100 ml apă, cînd o parte din produs precipită fin ca sulfat, apoi se efectuează titrarea la 50° cu soluție de $NaNO_2$ 0,1 n, introducînd ciocul biuretei sub lichid (pentru a nu se pierde acid azotos prin descompunerea acestuia în oxizi de azot). Final, colorarea caracteristică a *hîrtiei iodamidonate* trebuie să fie vizibilă chiar și după diluarea amestecului cu 250 ml apă.

Pentru exactitatea dozării aminei se repetă analiza de cîte ori este nevoie, adăugîndu-se de fiecare dată cu 1 ml soluție de nitrit mai mult decît la analiza anterioară. După 5 min de așteptare trebuie ca atît amestecul titrat de la analiza finală, cît și cel rezultat după diluarea acestuia cu 250 ml apă, să formeze o pată albastră-brună întunecată pe *hîrtia iodamidonată*. Pentru calcul se scad 0,5 ml din numărul de ml de soluție de $NaNO_2$ 0,1 n consumați la ultima titrare.

Conținutul procentual ($\%C_{2-aa}$) de 2-aminoantrachinonă pură în proba analizată se calculează cu aceeași relație ca la analiza anterioară, unde 0,022323 este masa [g] de 2-aminoantrachinonă pură echivalentă cu 1 ml soluție $NaNO_2$ 0,1 n.

2.6.1.17. Determinarea cantitativă a acidului 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonic (Acidul bromaminic). O probă de aproximativ 1 g *acid bromaminic* tehnic, cîntărită exact (m), se introduce într-un balon *Erlenmeyer* de 250 ml, se adaugă 50 ml acid sulfuric 96% și se încălzește la 60—70° pînă la dizolvarea produsului, apoi se adaugă 15 ml CH_3COOH și 15 ml apă, se montează un refrigerent ascendent la balon și se încălzește soluția la reflux timp de 1 h, după care se demontează refrigerentul și la soluția caldă (40—50°) se adaugă încet și cu atenție 50 ml apă (se evită reprecipitarea

[1]) 0,17065 în cazul în care se calculează conținutul procentual de sare monosodică a *acidului H*.

produsului !) ; după răcire la 15° (într-o baie cu apă rece și gheață) se efectuează titrarea cu soluție de $NaNO_2$ 0,1 n, spre sfîrșitul operației adăugîndu-se la amestec mici bucățele de gheață (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 10 min). Pentru exactitatea dozării produsului se repetă analiza de 1—2 ori. În paralel se efectuează o *probă oarbă*, cu aceleași cantități de apă, acid sulfuric și acid acetic, fără acid bromaminic.

Conținutul procentual ($\%C_{aba}$) de *acid bromaminic* pur în proba analizată se calculează cu relația :

$$\%C_{aba} = \frac{0{,}038219\ (V_1 - V_2) \cdot f}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,038219[1] — masa [g] de *acid bromaminic* pur echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,1 n ; V_1 — volumul [ml] de soluție $NaNO_2$ 0,1 n consumat la titrarea probei analizate ; V_2 — volumul [ml] de soluție de $NaNO_2$ 0,1 n consumat la titrarea *probei oarbe* ; f — factorul de corecție al concentrației soluției de nitrit.

2.6.2. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A UNOR AMINODERIVAȚI ȘI HIDROXIDERIVAȚI AROMATICI PRIN CUPLARE AZOICĂ

Metoda de față este aplicabilă la dozarea unor aminoderivați și hidroxiderivați din seria benzenului și a naftalinei.

Cuplarea azoică este reacția dintre un diazoderivat aromatic, denumit *diazocomponentă* (provine de la o amină aromatică primară prin reacția de diazotare, cu formarea unei sări de diazoniu) și o componentă de cuplare, denumită *azocomponentă* (este obișnuit un aminoderivat sau hidroxiderivat aromatic), în urma căreia se formează un compus azoic (colorant) :

$$ArN \overset{+}{\equiv} N]X^- + HAr'NH_2 \rightarrow ArN = NAr'NH_2 + HX$$

$$ArN \overset{+}{\equiv} N]X^- + HAr''OH \rightarrow ArN = NAr''OH + HX$$

Cuplarea azoică se poate folosi ca metodă de determinare cantitativă numai în cazul unor componente de cuplare active, care reacționează rapid și complet cu diazoderivații. Operația constă în titrarea unei soluții a componentei de cuplare, ce trebuie analizată, cu o soluție de diazoderivat de concentrație cunoscută, adăugată treptat pînă la consumarea întregii cantități de *azocomponentă* ; final, se controlează în masa de reacție fie dispariția componentei de cuplare, fie prezența unui mic exces de sare de diazoniu (v. mai departe).

Pentru ca rezultatul dozării unui aminoderivat sau hidroxiderivat aromatic prin metoda cuplării azoice să fie corect, trebuie să se lucreze în condiții optime, în care procesul să se desfășoare rapid și fără reacții secundare, fiecare caz în parte necesitînd alegerea unui anumit domeniu de pH și interval de temperatură, precum și utilizarea unei anumite *diazocomponente*, ce trebuie adăugată cu o anumită viteză la titrarea *azocomponentei* analizate.

---

[1]) 0,040417 în cazul în care se calculează conținutul procentual de sare de sodiu a acidului bromaminic.

În mod curent, se utilizează pentru dozarea prin cuplare a aminoderivaților și hidroxiderivaților aromatici sarea de diazoniu a anilinei, 4-toluidinei, 3-nitroanilinei, 4-nitroanilinei și mai rar cea a 4-aminoacetanilidei și a acidului sulfanilic.

În condițiile de lucru în care se efectuează titrarea trebuie ca sarea de diazoniu utilizată să fie stabilă. În mediu acid, ordinea descrescîndă a stabilității este următoarea: sare de diazoniu 4-toluidină > sare de diazoniu 4-nitroanilină > sare de diazoniu 3-nitroanilină > sare de diazoniu anilină. În mediu alcalin, chiar de carbonat de sodiu, sarea de diazoniu a 4-nitroanilinei și cea a 3-nitroanilinei prezintă o stabilitate mai mică, motiv pentru care acestea se folosesc mai mult pentru titrări de *azocomponente* în mediu acid (acid acetic). Pentru titrări de *azocomponente* în mediu alcalin se utilizează de obicei sarea de diazoniu a anilinei și în special cea a 4-toluidinei, care este cu mult mai stabilă ca prima.

Temperatura la care se efectuează titrarea depinde de stabilitatea soluției sării de diazoniu utilizate; astfel, titrarea cu sare de diazoniu a 4-nitroanilinei sau a 3-nitroanilinei în mediu acid se poate face la temperatura obișnuită (20°), cea cu sare de diazoniu a 4-toluidinei în mediu alcalin la 15°, iar cea cu sare de diazoniu a anilinei, în orice mediu, la 0—3°.

Întrucît *diazoderivații se descompun sub acțiunea luminii*, trebuie ca soluțiile acestora să fie ferite de razele solare, atît la păstrare cît și în timpul titrării.

Importantă este și alegerea agentului de neutralizare a acidului care se eliberează în urma cuplării; în acest scop se utilizează, după caz, acetatul de sodiu, bicarbonatul de sodiu sau carbonatul de sodiu. Natura agentului de neutralizare depinde în primul rînd de natura *azocomponentei* analizate, de *p*H-ul la care aceasta cuplează repede, iar în al doilea rînd de activitatea diazoderivatului utilizat la titrare. În nici un caz nu se folosește hidroxidul de sodiu, care transformă sărurile de diazoniu în antidiazotați, inactivi pentru cuplare.

Cuplarea cu aminoderivați aromatici se efectuează de obicei în mediu slab acid, în prezență de acetat de sodiu, adăugat în exces la soluția de *azocomponentă*, cu rolul de a neutraliza aciditatea minerală adusă de soluția de diazoderivat și acidul eliberat prin cuplare, cu formare de acid acetic.

Cuplarea cu hidroxiderivați aromatici (naftoli, acizi naftosulfonici) se efectuează, după caz, în mediu alcalin de Na_2CO_3, slab alcalin de $NaHCO_3$ și în unele cazuri slab acid (acid acetic).

Alegerea unui mediu cu un *p*H potrivit este foarte importantă, deoarece acesta influențează reactivitatea azocomponentei cu diazoderivatul. La un *p*H prea mic scade viteza de cuplare iar la un *p*H prea mare pot avea loc reacții secundare, fie de descompunere sau de inactivare a diazoderivatului, fie în unele cazuri de o dublă cuplare la azocomponentă (cînd aceasta are două poziții de cuplare). În general cuplarea hidroxiderivaților în mediu alcalin decurge mult mai repede decît cuplarea aminoderivaților în mediu slab acid.

Viteza reacție de cuplare depinde atît de diazocomponentă cît și de azocomponentă, astfel că uneori procesul se desfășoară destul de lent, de aceea între momentul adăugării unei porții de soluție de diazoderivat pentru titrare și cel în care se controlează dacă acesta a fost consumat de către componenta de cuplare analizată, trebuie să treacă o anumită perioadă de timp, variabilă de la caz la caz, indicată în rețeta de lucru și care trebuie respectată întocmai. Substituenții existenți în molecula *diazocomponentei* și în cea a *azocomponentei*

sînt cei care influențează reactivitatea acestora. Astfel, substituenții negativi (Cl, Br, NO_2, SO_3H, COOH) existenți în molecula *azocomponentei* încetinesc reacția de cuplare, pe cînd cei pozitivi (OH, NR_2, CH_3 etc.) o accelerează, mai ales cînd sînt plasați în poziție *meta* față de grupa OH sau NR_2 care orientează cuplarea (Cuplarea în molecula azocomponentei are loc de preferință în poziția *para* față de o grupă OH sau NR_2, iar dacă aceasta este ocupată, dirijarea are loc în *orto*). În cazul diazoderivaților influența substituenților este inversă decît în cazul azocomponentelor: cei negativi măresc reactivitatea, iar cei pozitivi o micșorează. Ordinea descrescîndă a reactivității diazoderivaților unor amine este următoarea: 4-nitroanilină > 3-nitroanilină > benzidină > > acid sulfanilic > 1-naftilamină > anilină > 4-toluidină.

Pentru a avea o idee mai clară asupra alegerii condițiilor optime de lucru la analiza prin cuplare, se prezintă în continuare o clasificare în cîteva grupe a celor mai importante *azocomponente* care cuplează cantitativ, aranjate în ordinea creșterii activității de cuplare:

a) în soluție de acid acetic, cu sare de diazoniu a anilinei sau a 4-toluidinei: 1,3-fenilendiamina, 2,4-diaminotoluenul, 1-naftolul, acidul 1-amino--8-naftol-4-sulfonic (acidul *Chicago S*);

b) în soluție de acid acetic, cu sare de diazoniu a 3-nitroanilinei sau a 4-nitroanilinei: acidul 2,4-diaminobenzensulfonic (preferabil însă în soluție de acid oxalic), acidul 1,6-, 1,7-, 2,5-, 2,6-, 2,7-naftilaminosulfonic, acidul 1-fenilaminonaftalin-8-sulfonic (*acidul N-fenil Peri*). acidul 1-*para*-tolilaminonaftalin-8-sulfonic (*acidul N-tolil Peri*), acidul 7-amino-1-naftol-3-sulfonic (*acidul gama*, cuplare în poziția 8), acidul 1,8-dihidroxinaftalin-3,6-disulfonic (*acidul cromotropic*), acidul 1-benzoilamino-8-naftol-3,6- disulfonic (*acidul N-benzoil H*), 1-fenil-3-metil-5-pirazolona și derivații acesteia, anilidele esterului acetilacetic;

c) în soluție de $NaHCO_3$, cu sare de diazoniu a 4-nitroanilinei: 2-naftolul, acidul 2-naftol-8-sulfonic (*acidul croceic*);

d) în soluție de Na_2CO_3, cu sare de diazoniu a anilinei sau a 4-toluidinei: acidul 1,4-, 1,5-, 2,6- și 2,7-naftolsulfonic, acidul 2-naftol-3,6-disulfonic (*acidul R*), acidul 6-amino-1-naftol-3-sulfonic (*acidul I*, cuplare în poziția 2), acidul 7-amino-1-naftol-3-sulfonic (*acidul gama*, cuplare în poziția 2), derivații N-arilați și N-acilați ai *acizilor I* și *gama*, acidul 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic (*acidul H*, cuplare în poziția 7), acidul 1-amino-8-naftol-2,4-disulfonic (*acidul Chicago SS*), 1-fenil-3-metil 5-pirazolona și derivații sulfonici ai acesteia;

e) în soluție de Na_2CO_3, cu sare de diazoniu a 3-nitroanilinei sau a 4-nitroanilinei: acidul 2-naftol-6,8-disulfonic (*acidul G*), acidul 2-naftol-3, 6, 8-trisulfonic.

Prepararea soluțiilor sărurilor de diazoniu pentru titrare

Pentru prepararea soluțiilor sărurilor de diazoniu cu titru și factor cunoscut se utilizează soluții de clorhidrați ai aminelor corespunzătoare, de asemenea cu titru și factor cunoscut, obținute la rîndul lor din amine pure[1]).

Pentru prepararea unui litru de soluție de clorhidrat de amină, avînd concentrația mai jos arătată, se folosesc următoarele cantități de amine pure și de soluție HCl 36% ($d = 1{,}183$):

— clorhidrat de anilină 0,25 n: 23,3 g anilină și 125 ml soluție HCl 36%, dizolvare la rece;

[1]) vezi capitolele 1.12 . . . 1.14

— clorhidrat de 4-toluidină 0,25 n: 26,8 g 4-toluidină și 100 ml soluție HCl 36%, dizolvare la rece;

— clorhidrat de 4-nitroanilină 0,2 n: 27,7 g 4-nitroanilină și 400 ml soluție HCl 36%, dizolvare la cald;

— clorhidrat de 3-nitroanilină 0,2 n: 27,7 g 3-nitroanilină și 250 ml soluție HCl 36 %, dizolvare la cald.

Concentrația exactă a acestor soluții (titrul exact) se stabilește prin titrare cu soluție de $NaNO_2$ 1 n, în prezență de *hîrtie iodamidonată* drept indicator: pentru primele două soluții de clorhidrați de amine se lucrează la 15—20°, cu adaos de KBr și timp de menținere de 10 min, iar pentru ultimele două soluții de clorhidrați de amine se lucrează la 8—10°, fără adaos de KBr, cu timp de menținere de 30 de secunde. Factorul de corecție (f) al concentrației acestor soluții de clorhidrați de amine se calculează cu relația:

$$f = \frac{V' \cdot n' \cdot f'}{V \cdot n},$$

în care V este volumul [ml] soluției de clorhidrat de amină luat pentru analiză; n — normalitatea soluției de clorhidrat de amină; V' — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ consumat; n' — normalitatea soluției de $NaNO_2$ (1 n); f' — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

Pentru prepararea unei soluții de sare de diazoniu de o anumită concentrație se trece într-un balon cotat o cantitate determinată dintr-una din soluțiile de clorhidrat de amină de mai sus (cu n și f cunoscut), se adaugă la 0—5° cantitatea echivalentă de soluție de $NaNO_2$ 1 n și încă 2—3 picături în plus (control pentru apariția reacției pozitive pe *hîrtie iodamidonată*), apoi se completează balonul cu apă rece pînă la semn. Normalitatea soluției de sare de diazoniu astfel preparată se calculează pe baza normalității soluției de clorhidrat de amină (n) și a raportului de diluare care a avut loc în balonul cotat, factorul de corecție al concentrației fiind în mod evident același (f); de obicei se prepară soluții 0,1 n și 0,05 n de diazoderivați, care se utilizează cît mai repede posibil la titrări.

Tehnica titrării cu soluții de diazoderivați

Titrarea unei soluții de azocomponentă se face lăsînd să se scurgă în aceasta, dintr-o biuretă obișnuită, soluția uneia din sărurile de diazoniu de mai sus, avînd titrul și factorul de corecție al concentrației cunoscut. Biureta și balonul cu rezerva de soluție de diazoderivat trebuie ferite de acțiunea luminii puternice, în special a razelor solare. Pentru a răci în prealabil și biureta, aceasta se umple o dată cu soluție rece de diazoderivat din balonul de rezervă (menținut într-o baie cu apă de gheață), apoi se scurge conținutul biuretei și se aruncă, după care se umple din nou biureta (răcită) cu soluție rece de diazoderivat și se începe imediat titrarea. Dacă se observă că soluția de diazoderivat din balon sau din biuretă se tulbură și se degajă bule de gaz, acesta este un indiciu că diazoderivatul se descompune și atunci soluția respectivă nu mai poate fi folosită la titrare. În cazul în care se lucrează cu soutie de diazoderivat nestabil la o creștere de temperatură, de exemplu sarea de diazoniu a anilinei,

atunci biureta trebuie prevăzută cu o manta de răcire cilindrică din sticlă, coaxială, astupată la partea ei inferioară cu un dop prin care trece tubul biuretei; mantaua se umple cu apă răcită cu gheață, care după încălzire se scurge printr-un robinet plasat la partea inferioară a acesteia.

În timpul titrării, soluția din paharul în care se efectuează cuplarea trebuie agitată fie cu o baghetă de sticlă, fie cu un agitator mecanic rapid; dacă este nevoie de temperatură scăzută, paharul se plasează într-o baie cu apă și gheață.

Viteza de adăugare a soluției de diazoderivat nu trebuie să o depășească pe cea a reacției de cuplare, pentru a nu exista în nici un moment un exces mare de diazoderivat în paharul în care se efectuează cuplarea. La începutul operației de titrare se adaugă cîte 5 ml soluție de diazoderivat, apoi cîte 2 ml și spre sfîrșit cîte 0,5 ml. Pentru a stabili cu exactitate momentul terminării titrării întregii cantități de azocomponentă, după o perioadă de timp, dependentă de reactivitatea celor două componente, se fac o serie de probe de control cu soluție indicatoare de diazoderivat; prezența unui eventual mic exces de diazoderivat, peste cantitatea teoretic necesară, se decelează de asemenea prin probe de control cu soluție indicatoare de componentă de cuplare.

O probă de control pentru decelarea în amestec a azocomponentei în exces sau a diazoderivatului în exces se efectuează după cum urmează. Se ia cu o bahetă de sticlă o picătură din amestecul de reacție din paharul în care se face titrarea și se aplică pe o hîrtie de filtru[1]) ținută orizontal. Dacă azocompusul format prin cuplare (colorantul) nu este prea solubil, aceasta va rămîne în centru sub formă de precipitat colorat, iar de jur împrejurul lui se va forma o aureolă mai mult sau mai puțin colorată; în această aureolă se poate afla eventual și o mică cantitate de *azocomponentă* în exces sau de *diazocomponentă* în exces, dacă nu există echivalență între cele două componente. Pentru a controla dacă există *azocomponentă* în exces se ia cu o altă baghetă o picătură de soluție de sare de diazoniu și se așează pe hîrtia de filtru în apropierea aureolei. Dacă la intersecția soluției sării de diazoniu cu aureola apare o colorație (formată prin azocuplare), înseamnă că în amestecul în care se face titrarea mai există *azocomponentă* și se continuă cu adăugarea unei noi porții mici de soluție de sare de diazoniu din biuretă, după care se repetă proba de control pe hîrtie de filtru etc. Dacă însă la intersecția soluției sării de diazoniu cu aureola nu apare o colorație, înseamnă că nu există *azocomponentă* în exces și atunci se controlează pe o altă porțiune a aureolei dacă nu există eventual un exces de *diazoderivat* (adăugat din biuretă, peste cantitatea teoretic necesară azocomponentei titrate). Acest lucru se face luînd cu o baghetă curată o picătură de soluție de *azocomponentă* (pregătită separat, într-o eprubetă) și așezînd-o de asemenea în apropierea aureolei; se observă apoi dacă la intersecția soluției de *azocomponentă* cu aureloa apare sau nu o colorație (formată prin azocuplare). Este necesar ca în ultimul caz să nu se observe o colorație sau eventual aceasta să fie foarte slabă, pentru a nu obține un rezultat eronat. În orice caz se impune o repetare a analizei pentru compararea rezultatelor.

Dacă azocompusul (colorantul) care se formează prin cuplare în timpul titrării este foarte solubil, atunci acesta se precipită prin adăugare de clorură de sodiu în soluția de analizat sau se așează pe hîrtia de filtru (ținută orizontal) cîteva cristale de clorură de sodiu și peste acestea se aplică cu ajutorul unei

---

[1]) Hîrtia de filtru pe care se efectuează proba trebuie să fie subțire, foarte poroasă și să nu lase cenușă după ardere.

baghete o picătură luată din amestecul de reacție din paharul în care se face titrarea; în acest fel clorantul va precipita prin salifiere și împrejurul lui se va forma o aureolă incoloră, în care se repetă întocmai cum s-a descris mai sus operația de control a unui exces de *azocomponentă* în amestec sau eventual de *diazocomponentă*.

Pentru prepararea soluțiilor indicatoare necesare controlării excesului de *azocomponentă* se folosește sarea de diazoniu în soluție apoasă foarte diluată (0,01 n) a uneia din următoarele amine: anilină, 4-toluidină, 3-nitroanilină, 4-nitroanilină; în unele cazuri se folosește sarea de diazoniu a *orto*-dianisidinei care dă colorații mai închise și mai vizibile (se prepară dizolvînd la cald 1 g de *orto*-dianisidină într-o soluție preparată prin amestecarea a 20 ml soluție HCl 1 n cu 50 ml apă, apoi după răcire la 20° se diazotează cu soluție $NaNO_2$ 1 n).

Pentru prepararea soluțiilor indicatoare necesare controlării excesului de *diazocomponentă* se utilizează de obicei *acidul H* sau în unele cazuri rezorcina. În primul caz se dizolvă 1 g *acid H* într-o soluție preparată prin amestecarea a 11 g (10 ml) soluție Na_2CO_3 10% cu 90 ml apă, iar în cel de al doilea caz se dizolvă 1 g rezorcină într-o soluție preparată prin amestecarea a 5 ml soluție NH_3 25% cu 100 ml apă.

Titrarea *azocomponentei* analizate se consideră terminată atunci cînd în aureola probei de control efectuată pe hîrtie de filtru nu mai apare o colorație la atingerea ei cu soluție de diazoderivat și nici cu soluție de componentă de cuplare. Din volumul soluției de diazoderivat consumat la titrare, avînd titrul și factorul de corecție al concentrației cunoscut, se calculează apoi concentrația de azocomponentă pură existentă în proba analizată (inițial cîntărită exact); uneori se ia în calcul consumul mediu de soluție de diazoderivat din momentul dispariției reacției de culoare în aureolă cu soluția indicatoare de sare de diazoniu și momentul apariției unei colorații slabe în aureolă cu soluție indicatoare de *acid H*. În majoritatea cazurilor se face numai control cu una din soluțiile indicatoare, indicată în metoda de analiză respectivă.

Se întîmplă uneori ca proba de control în aureolă să fie pozitivă atît cu soluția indicatoare de sare de diazoniu, cît și cu soluția indicatoare de *acid H* și anume, atunci cînd nu sînt condiții prielnice de cuplare între componente în paharul în care se efectuează titrarea: temperatură prea joasă sau un *pH* prea mic; în aceste cazuri se lasă amestecul să-și ridice temperatura cu cîteva grade sau se mai adaugă agent de neutralizare a acidității.

În cazul titrărilor care se fac în soluții de Na_2CO_3 sau de $NaHCO_3$ se formează cîteodată o spumă abundentă, datorită degajării de CO_2, care deranjează titrarea; pentru spargerea spumei se adaugă atunci cîteva picături de butanol.

La unii compuși azoici (coloranți) formați în timpul titrării are loc o precipitare cu formarea de flacoane coagulate care absorb o parte din azocomponenta în exces, astfel că la proba de control pe hîrtie de filtru aceasta nu mai apare în aureolă și deci rezultatul analizei este eronat, în sensul că valoarea determinării apare mai mică. Pentru a preveni acest fenomen se adaugă la soluția azocomponentei de analizat o soluție de coloid de protecție (gelatină, gumă arabică); în acest caz hîrtia de filtru, pe care se face proba de control, trebuie să fie în prealabil imbibată cu soluție de clorură de amoniu și apoi uscată.

2.6.2.1. Determinarea cantitativă a acidului 2,4-diaminobenzensulfonic

O cantitate de circa 25 g acid 2,4-diaminobenzensulfonic tehnic, cîntărită exact (m) , se dizolvă la temperatura obișnuită în 300 ml apă prin adăugare de Na_2CO_3 pînă la pH slab alcalin ($\approx$ 7,5), soluția obținută se trece cantitativ prin spălare cu apă, într-un balon contat de 500 ml (V_b), care se completează apoi cu apă pînă la semn.

Se dizolvă cu încălzire 30 g acid oxalic cristalizat ($HOOC\text{-}COOH \cdot 2H_2O$) în 380 ml soluție NaOH 1 n ($\approx$ 4%), iar la soluția astfel obținută se adaugă 25 ml din soluția de 2,4-diaminobenzensulfonat de sodiu de mai sus, luați cu o pipetă (V_p) și 100 ml apă, apoi se răcește amestecul la 20—25° (dacă eventual se separă cristale de oxalat acid de sodiu, acestea nu împiedică titrarea care urmează). În continuare, se titrează amestecul la 20—25° cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 3-nitroanilinei. Operația se consideră terminată atunci cînd în proba de control cu picătura luată din amestec și pusă pe hîrtie de filtru nu mai apare o coloratie la atingerea aureolei cu soluție de sare de diazoniu a 3-nitroanilinei.

Conținutul procentual ($\%C_{adbs}$) de acid 2,4-diaminobenzensulfonic pur în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{adbs} = \frac{E \cdot V \cdot n \cdot f}{m} \cdot \frac{V_b}{V_p} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luate pentru analiză; E — masa [g] de acid 2,4-diaminobenzensulfonic pur echivalentă cu 1 ml soluție 1 n de sare de diazoniu a 3-nitroanilinei (0,21018 g); V — volumul [ml] soluției de sare de diazoniu a 3-nitroanilinei consumat; n — normalitatea soluției de sare de diazoniu a 3-nitroanilinei (0,1 n); f — factorul de corecție al concentrației soluției de sare de diazoniu a 3-nitroanilinei; V_b volumul [ml] balonului cotat (500 ml); V_p — volumul [ml] pipetei (25 ml).

2.6.2.2. Determinarea cantitativă a acidului N-fenil-1-naftilamino-8-sulfonic (Acidul N-fenil Peri). În procesul de titrare a *acidului N-fenil Peri*, care se efectuează cu soluție de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei, se formează un colorant care precipită și coagulează ușor, adsorbind o parte din *acidul N-fenil Peri* nereacționat existent în soluție. Acest fapt determină un consum mai mic decît cel real de soluție de diazoderivat, ceea ce va conduce la un rezultat eronat al analizei. Pentru a se evita acest neajuns se procedează după cum urmează: înainte de terminarea titrării se dizolvă colorantul precipitat prin adăugare de soluție diluată de hidroxid de sodiu, în acest fel *acidul N-fenil Peri* adsorbit trecînd în soluție, apoi se adaugă acid acetic pînă la pH slab acid și se continuă titrarea.

Modul de lucru. O cantitate de circa 12 g produs pastă, cîntărită exact (m), se dizolvă în 500 ml apă cu adăugare de soluție de Na_2CO_3 10% pînă la solubilizare completă și reacție pozitivă pe *hîrtie galben briliant*, soluția obținută se transferă cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1 l, care se completează apoi cu apă pînă la semn. Se iau 100 ml din soluția astfel preparată și se amestecă cu 300 ml apă, după care se tratează cu soluție H_2SO_4 10% ($d = 1{,}069$) pînă la reacție slab pozitivă pe *hîrtie roșu Congo*, apoi se adaugă încet 110 g (100 ml) soluție CH_3COONa 20%, se răcește amestecul într-o baie cu apă și gheață și se titrează la 15° cu soluție 0,05 n de sarè de diazoniu a 4-nitroanilinei, pînă în momentul în care nu mai apare o coloratie vio-

letă în aureola unei picături luată din masă și pusă pe hîrtie de filtru, la atingere cu soluție de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei; picătura de soluție de diazoderivat se aplică la marginea aureolei, astfel încît pata colorată (în violet) să se formeze la o distanță de 2—3 mm de marginea colorantului precipitat aflat în centru. În momentul în care proba de control indică reacție negativă în aureolă, se adaugă la amestecul titrat 14,3 g (10 ml) soluție NaOH 10% pentru ca masa să prezinte reacție puternic pozitivă pe *hîrtie galben briliant*, se agită timp de zece minute pentru solubilizarea colorantului precipitat, după care se picură CH_3COOH pînă la reacție pozitivă p*pe hîrtie de turnesol*, avînd loc reprecipitarea fină a colorantului. Amestecul se răcește din nou la 15° și se continuă titrarea cu soluție de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei pînă la reacție negativă în aureola probei de control de pe hîrtia de filtru. Se repetă de cîteva ori operațiile de dizolvare colorant precipitat, reprecipitare cu acid acetic și titrare suplimentară, dacă este nevoie, pînă cînd testul cu proba de control pe hîrtie de filtru rămîne negativ.

Conținutul procentual ($\%\ C_{aNfP}$) de acid *N-fenil Peri* pur în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%\ C_{aNfP} = \frac{0{,}014967 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{1000}{100} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,014967 — masa [g] de *acid N-fenil Peri* echivalentă cu 1 ml soluție 0,05 n de diazoderivat; V — volumul [ml] soluției 0,05 n de diazoderivat consumat; f—factorul de corecție al concentrației soluției de diazoderivat.

În același mod se poate determina cantitativ și acidul N-*para*-tolil-1-naftilamino--8-sulfonic (acidul N-4-tolil Peri; $M=313{,}37$).

2.6.2.3. Determinarea cantitativă a acidului 7-amino-1-naftol-3-sulfonic (Acidul gama). O cantitate de circa 25 g de produs pastă, cîntărită exact (m), se dizolvă în 500 ml apă cu adăugare de soluție de Na_2CO_3 10% pînă la solubilizare completă și o limită de pH slab acid încă sesizată pe *hîrtie galben briliant*. Soluția obținută se transferă cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1 l, care se aduce apoi la semn prin adăugare de apă. Se iau 50 ml din soluția astfel preparată, se amestecă cu 100 ml apă, 110 g (100 ml) soluție CH_3COONa 10% și 60 g (50 ml) soluție NaCl 26% (soluție saturată), după care se titrează la 0-5° cu soluție 0,05 n de sare de diazoniu a 4-nitroanilinței[1]. Spre sfîrșitul titrării, dacă o picătură din amestec pusă pe hîrtie de filtru formează o pată foarte colorată, atunci se adaugă în masă încă 50 ml soluție NaCl 26%. Titrarea se consideră terminată cînd nu mai apare o coloratie în aureola probei de control de pe hîrtia de filtru, la atingere cu soluție de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei

Concentrația procentuală ($\%\ C_{ag}$) de *acid gama* pur în proba analizată se calculează cu relația

$$\%\ C_{ag} = \frac{0{,}0119625 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{1000}{50} \cdot 100,$$

în care 0,0119625 este masa [g] de *acid gama* pur echivalentă cu 1 ml soluție 0,05 n de diazoderivat; m, V și f au aceleași senificații ca la analiza anterioară.

1) Cuplează în poziția 8 (*orto* față de grupa amino) din molecula *acidului gama*.

Acidul gama se poate *titra* și cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei, în mediu alcalin de Na_2CO_3 (cuplarea are loc în poziția 2 din molecula *acidului gama*), dar rezultatele sînt mai puțin precise în acest caz.

În aceleași condiții (ambele variante descrise pentru *acidul gama*) se poate titra și acidul 1,8-dihidroxinaftalin-3,6-disulfonic (*acidul cromotropic*; $M = 320,3$).

2.6.2.4. Determinarea cantitativă a acidului 1-amino-8-naftol-4-sulfonic (Acidul Chicago S)[1]. O cantitate de circa 24 g produs pastă, cîntărită exact (m) se dizolvă în 500 ml apă cu adăugarea a 60, 6 g (55 ml) soluție Na_2CO_3 10%, apoi soluția obținută se trece într-un balon cotat de 1 l, care se completează cu apă pînă la semn. Se iau 100 ml din soluția astfel preparată, se amestecă cu 200 ml apă și cu 110 g (100 ml) soluție CH_3COONa 10%, se acidulează cu CH_3COOH pînă la reacție pozitivă față de *hîrtia de turnesol* și se titrează la 15—20° cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei. Spre sfîrșitul titrării cuplarea decurge lent, de aceea soluția de diazoderivat se adaugă în porții mici și intermitent, astfel încît în aureola probei de control pe hîrtie de filtru să nu apară o colorație la atingere cu soluție indicatoare de *acid H*! Titrarea se consideră terminată atunci cînd în aureolă nu mai apare o colorație la atingere cu soluție de sare de diazoniu a 4-toluidinei.

Concentrația procentuală ($\%C_{acs}$) de *acid Chicago S* pur în proba analizată se calculează cu relația:

$$\% C_{acs} = \frac{0,23925 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{1000}{100} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,23925 — masa [g] de *acid Chicago S* pur echivalentă cu 1 ml soluție 0,1 n de diazoderivat; V — volumul [ml] soluției 0,1 n de diazoderivat consumat; f — factorul de corecție a concentrației soluției de diazoderivat.

2.6.2.5. Determinarea cantitativă a 2-naftolului. La dozarea 2-naftolului se poate lucra fără coloid de protecție sau cu coloid de protecție.

Metoda fără coloid de protecție. O probă de circa 4 g de 2-naftol tehnic, cîntărită exact (m), se dizolvă într-o soluție fierbinte, preparată prin amestecarea a 25 g (20 ml) soluție NaOH 25% cu 100 ml apă. Soluția obținută se aduce cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 500 ml, care se completează apoi cu apă pînă la semn. Se iau 25 ml din soluția astfel preparată, se amestecă cu 200 ml apă distilată și se acidulează cu soluție diluată de acid acetic pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie de turnesol*, după aceea se adaugă 10 g Na_2CO_3 (pur) și se titrează la 0—3° cu soluție 0,05 n de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei. Sfîrșitul titrării se determină prin apariția unei colorații roșii-violete în aureola probei de control pe hîrtie de filtru, la atingere cu soluție indicatoare de *acid H*. (timpul de menținere după ultimul adaos de soluție de diazoderivat este de 1—2 min).

Conținutul procentual ($\%C_{2-n}$) de 2-naftol pur în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{2-n} = \frac{0,0072085 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{500}{25} \cdot 100,$$

---

[1]) *Acidul Chicago S* se poate doza și prin metoda diazotării (v. analiza 2.6.1.13)

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,072085 — masa [g] de 2-naftol pur echivalentă cu 1 ml soluție 0,05 n de diazoderivat; V — volumul [ml] de soluție de diazoderivat consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de diazoderivat.

Metoda cu coloid de protecție. O probă de circa 1,44 g de 2-naftol tehnic, cîntărită exact (m), se dizolvă într-o soluție fierbinte, preparată prin dizolvarea a 0,4 g NaOH în 25 ml apă, apoi soluția obținută se trece cantitativ, prin spălare cu apă, îmtr-un balon cotat de 100 ml, care se completează cu apă pînă la semn. Se iau 25 ml din soluția astfel preparată, se amestecă cu 30 g (25 ml) soluție Na_2CO_3 20%, 10—15 ml soluție 0,5% gelatină, 50 ml apă și se titrează la 0° cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a anilinei. Sfîrșitul titrării se determină ca la metoda anterioară, prin proba de control pe hîrtie de filtru cu ajutorul soluției indicatoare de *acid H* (hîrtia de filtru va fi în prealabil imbibată cu soluție NH_4Cl 30% și uscată).

Conținutul procentual ($\%C_{2-n}$) de 2-naftol pur în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{2-n} = \frac{0{,}014417 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{100}{25} \cdot 100,$$

în care 0,014417 este masa [g] de 2-naftol pur echivalentă cu 1 ml soluție 0,1 n de diazoderivat; V, f și m au aceleași semnificații ca la analiza anterioară.

2.6.2.6. Determinarea cantitativă a unui amestec de 1-naftol și 2-naftol

Metoda mai jos prezentată se aplică atunci cînd 1-naftolul se află în amestec într-o cantitate suficient de mare și nu în urme. Principiul metodei se bazează pe faptul că în mediu de acid acetic numai 1-naftolul cuplează cu soluție de sare de diazoniu a 4-toluidinei (2-naftolul nu cuplează).

Determinarea cantitativă a 1-naftolului. O probă de circa 3 g amestec brut, cîntărită exact (m), se dizolvă în CH_3COOH, iar soluția obținută se aduce într-un balon cotat de 250 ml și se completează pînă la semn cu soluție apoasă de CH_3COOK 40%. Se iau 50 ml din soluția astfel preparată, se amestecă cu 60,8 g (50 ml) soluție CH_3COOK 40%, 50 ml etanol 95% și 50 ml apă, apoi se titrează la 15—20° cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei, care se adaugă încet. Dacă aureola unei picături luată din amestec și pusă pe hîrtie de filtru se colorează la atingere cu soluție indicatoare de *acid H*, se agită amestecul pînă la dispariția acestei colorații dintr-o nouă probă de control și numai după aceea se adaugă încă o mică porție de soluție de diazoderivat repetîndu-se în continuare testul. Sfîrșitul titrării se determină prin dispariția culorii portocalii în aureola probei de control pe hîrtie de filtru, la atingere cu soluție de sare de diazoniu a 4-toluidinei; în același timp și testul cu soluție indicatoare de *acid H* în aureolă trebuie să fie negativ (să nu mai existe diazoderivat).

Conținutul procentual ($\%C_{1-n}$) de 1-naftol pur în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{1-n} = \frac{0{,}014417 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{250}{50} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,014417 — masa [g] de 1-naftol pur echivalentă cu 1 ml soluție 0,1 n de diazoderivat; V — volu-

mul [ml] soluției 0,1 n de diazoderivat consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de diazoderivat.

Determinarea cantitativă a 2-naftolului. Se iau 50 ml din soluția probei pentru analiză (anterior preparată în balon cotat de 250 ml), se amestecă cu 50 ml CH_3COOH, 60,8 g (50 ml) soluție CH_3COOK 40% și 50 ml etanol 95% ,apoi se titrează la 5—10° prin picurare înceată de soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei[1]. Sfîrșitul titrării se determină destul de precis prin proba de control pe hîrtie de filtru cu ajutorul unei soluții indicatoare de sare de diazoniu a benzidinei sau cu soluție indicatoare de *acid H* (nu trebuie să mai apară coloraţie în aureolă prin atingere cu fiecare din aceste soluții indicatoare).

Conținutul procentual ($\%C_{2-n}$) de 2-naftol pur în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{2-n} = \frac{0{,}014417 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{250}{50} \cdot 100 - \%C_{1-n},$$

în care m este masa [g] probei luate pentru analiză; 0,014417 — masa [g] de naftol (amestec de izomer 1 și 2) echivalentă cu 1 ml soluție 0,1 n de diazoderivat; V — volumul [ml] de soluție 0,1 n de diazoderivat consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de diazoderivat; $\%C_{1-n}$ — conținutul procentual de 1-naftol pur în proba analizată.

Pentru aprecierea prezenței unor mici cantități de 1-naftol împreună cu 2-naftolul în produsul tehnic, există unele metode colorimetrice.

Metoda I. O cantitate de 2 g de 2-naftol tehnic se dizolvă în 10 ml metanol, apoi se tratează cu 5 ml soluție $FeCl_3$ (concentrație 30 g/l), se diluează cu 40 ml apă, se agită cîteva minute și se lasă în repaus 1,5—2 h. Amestecul care conține 1-naftol se colorează în violet-albastru, cu o intensitate dependentă de conținutul de 1-naftol (o concentrație de 0,1% 1-naftol în amestec arată deja o culoare foarte slab violetă.) Estimarea cantitativă a conținutului de 1-naftol în amestec se face prin compararea culorii probei analizate cu culoarea unor probe etalon (amestecuri preparate din 2-naftol pur și 1-naftol pur în proporții cunoscute).

Metoda II. Se dizolvă 1,5 g 2-naftol tehnic în 50 ml metanol, soluția obținută se răcește într-o baie cu gheață, apoi se amestecă cu 10 ml soluție 0,05 n de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei. După o menținere de 0,5 h în repaus se adaugă 50 ml apă fierbinte, se încălzește amestecul pentru evaporarea metanolului, după care se adaugă încă 50 ml apă fierbinte și 5 ml soluție NaOH 20%; masa se încălzește la fierbere cîteva minute, se filtrează fierbinte, precipitatul se spală pe filtru cu apă fierbinte, iar filtratul și apele de spălare se aduc la volumul de 500 ml prin completare cu apă. Coloraţia soluției astfel obținută se compară cu cea a unor soluții rezultate în urma reluării întregii operații descrise, pornindu-se de la probe preparate prin amestecarea a 1,5 g 2-naftol pur cu cantități cunoscute de 1-naftol pur. Metoda asigură determinarea conținutului minim de 0,1% 1-naftol în amestec cu 2-naftolul.

2.6.2.7. Determinarea cantitativă a acidului 1-naftol-5-sulfonic (Acidu azurinic). O cantitate de circa 25 g produs pastă[2], cîntărită exact (m), se dizolvă în 200 ml apă, iar soluția obținută se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1 l care se completează cu apă pînă la semn. Se iau 50 ml din soluția astfel preparată, se amestecă cu 110 g (100 ml) soluție Na_2CO_3 10%, se adaugă bucățele de gheață pentru a coborî temperatura la 0—3° și se titrează cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a anilinei. Titrarea se consideră terminată atunci cînd nu mai apare o coloraţie în aureola probei de control pe hîrtie de filtru, la atingere cu soluție de sare de diazoniu a anilinei.

---

[1] Cuplează și 1-naftolul și 2-naftolul cu sare de diazoniu a 4-nitroanilinei.

[2] Conține sarea de sodiu a *acidului azurinic*.

Conținutul procentual ($\%C_{aaz}$) de *acid azurinic* pur în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{aaz} = \frac{0{,}022424 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{1000}{50} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,022424[1] — masa [g] de *acid azurinic* pur echivalentă cu 1 ml soluție 0,1 n de diazoderivat; V — volumul [ml] soluției 0,1 n de diazoderivat consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de diazoderivat.

2.6.2.8. Determinarea cantitativă a acidului 6-amino-1-naftol-3-sulfonic (Acidul I). O cantitate de circa 25 g pastă de *acid I*, cîntărită exact (m), se dizolvă într-o soluție preparată prin amestecarea a 60,5 g (55 ml) soluție Na_2CO_3 10% cu 400 ml apă, apoi soluția sării de sodiu a *acidului I* se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1 l. Se iau 50 ml din soluția astfel preparată, se amestecă cu 110 g (100 ml) soluție Na_2CO_3 10% și 100 ml apă, după care se titrează la 15° cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei. Titrarea se consideră terminată atunci cînd în aureola probei de control pe hîrtie de filtru nu mai apare o coloratie la atingere cu soluție de sare de diazoniu a 4-toluidinei.

Conținutul procentual ($\%C_{aI}$) de *acid I* pur în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{aI} = \frac{0{,}023925 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{1000}{50} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,023925 — masa [g] de *acid I* pur echivalentă cu 1 ml soluție 0,1 n de diazoderivat; V — volumul [ml] soluției 0,1 n de diazoderivat consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de diazoderivat.

Acidul I se poate doza și prin cuplare cu soluție de sare de diazoniu a anilinei, în soluție apoasă de Na_2CO_3 (cuplare în poziția 2), sau cu soluție de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei, în mediu de acid acetic (cuplare în poziția 5), dar rezultatele sînt mai puțin precise în ambele cazuri.

În condiții asemănătoare celor descrise mai sus la titrarea *acidului I*, cu soluție de sare de diazoniu a 4-toluidinei, se pot doza și următorii derivați naftolsulfonici și aminonaftolsulfonici: *sarea Schäffer* (sarea de sodiu a acidului 2-naftol-6-sulfonic), *sarea R* (sarea disodică a acidului 2-naftol-3,6-disulfonic), *acidul N-fenilgama* (acidul N-fenil-7-amino-1-naftol-3-sulfonic), *acidul N-fenil I* (acidul N-fenil-6-amino-1-naftol-3-sulfonic), *acidul N-benzoil I* (acidul 6-benzoilamino-1-naftol-3-sulfonic), *acidul N-para-aminobenzoil I* acidul 6-(4'-amino)benzoilamino-1-naftol-3-sulfonic, *acidul N-para-(para'-aminobenzoil I* {acidul 6-[4'-(4''-amino)benzoilamino]benzoilamino-1-naftol-3-sulfonic}, *acidul H* (acidul 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic), *acidul Chicago SS* (acidul 1-amino-8-naftol-2,4-disulfonic).

La analiza acidului N-benzoil *I*, acidului N-*para*-aminobenzoil *I* și a acidului N-*para*-(*para'*-aminobenzoil)aminobenzoil *I* se utilizează drept

---

[1] 0,02461 în cazul în care se calculează conținutul procentual de sare monosodică a *acidului azurinic*.

soluție indicatoare, la proba de control pentru stabilirea sfîrșitului titrării sarea de diazoniu a *orto*-dianisidinei, care formează cu fiecare din cele trei azocomponente menționate o coloratie albastră (și nu roșie ca în cazul sării de diazoniu a 4-toluidinei, folosită drept soluție indicatoare). Necesitatea utilizării acestui indicator este impusă de faptul că derivații *acidului I* sînt absorbiți puternic de hîrtia de filtru în locul unde vine în contact cu picătura probei de control luată din masă și nu se vor afla deci în aureolă, ci în locul unde este colorantul roșu precipitat (în centru). Prin urmare, soluția indicatoare de sare de diazoniu a *orto*-dianisidinei trebuie aplicată foarte aproape de colorantul roșu aflat în centru și în caz de reacție pozitivă colorantul albastru care se formează poate fi ușor observat prin contrast, ceea ce nu ar fi posibil în cazul utilizării drept soluție indicatoare a sării de diazoniu a 4-toluidinei, care formează un același colorant roșu.

Sarea Schäffer și *sarea R* se pot doza mai precis prin iodurare, iar *acidul H* se dozează și prin metoda diazotării (v. analiza 2.6.1.14).

La analiza *acidului H* și a *acidului Chicago SS* prin cuplare cu soluție de sare de diazoniu a 4-toluidinei, la efectuarea probei de control se pun pe hîrtia de filtru cîteva cristale de clorură de sodiu și peste acestea se pune picătura luată din masă, în scopul precipitării prin salifiere a colorantului pentru a obține o aureolă incoloră în care se face apoi controlul terminării titrării.

2.6.2.9. Determinarea cantitativă a N, N′-di-(1-hidroxi-3-sulfo-6-naftil) ureei (Acidul carbonil I. Acidul ecarlat). *Acidul carbonil I* cuplează în mediu apos de carbonat de sodiu, ca sare disodică, cu două molecule de diazoderivat în pozițiile 2 și 2′ din moleculă.

O cantitate de circa 32 g pastă, conținînd acid carbonil I (sare disodică), cîntărită exact (*m*), se introduce cantitativ, prin spălare cu apă caldă de maximum 50°, într-un balon cotat de 1 l, se adaugă 66 g(60 ml) soluție Na_2CO_3 10% și după dizolvarea produsului (ca sare disodică) se completeaz cu apă pînă la semn și se agită pentru omogenizare. Se iau 100 ml din soluția astfel preparată, la care se adaugă 110g (100 ml) soluție Na_2CO_3 10% și bucățele de gheață pentru a răci amestecul la 0—3°, apoi se picură din biuretă 20—25 ml soluție 0,1 n de sare de diazoniu a anilinei, se adaugă 40—50 g NaCl (pură), după care se continuă titrarea cu soluție de diazoderivat din biuretă. Titrarea se consideră terminată atunci cînd în aureola probei de control pe hîrtie de filtru apare o coloratie roză la atingere cu soluție indicatoare de *acid H*, deci atunci cînd în amestec există un mic exces de soluție de diazoderivat (Din volumul total al acesteia, care s-a consumat, se vor scădea 0,2 ml, excesul necesar reacției de culoare prin cuplare cu soluție indicatoare de *acid H*).

Nu se poate aprecia terminarea titrării prin atingerea aureolei cu soluție de sare de diazoniu a anilinei, deoarece spre sfîrșit nu mai există *acid carbonil I* (sare disodică) în amestec, ci doar produs de monocuplare al acestuia cu diazoderivat, care este deja colorat și inclus în precipitatul de pe hîrtia de filtru.

Conținutul procentual ($\%C_{acI}$) de *acid carbonil I* pur ($M = 504,49$) în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{acI} = \frac{0,0252245 \cdot V \cdot f}{m} \frac{1000}{100} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,0252245[1] (504,49/2·10000 = 0,0252245) — masa [g] de *acid carbonil I* pur echivalentă cu 1 ml soluție 0,1 n de diazoderivat; V — volumul [ml] soluției 0,1 n de diazoderivat consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de diazoderivat.

2.6.3. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A UNOR AMINODERIVAȚI ȘI HIDROXIDERIVAȚI AROMATICI PRIN NITROZARE

O serie de amine secundare, N-alchilarilamine și diarilamine, ca de exemplu N-metilanilina, N-etilanilina, N-benzilanilina, difenilamina etc., se pot determina cantitativ prin N-nitrozare. Metoda de bazează pe reacția dintre aceste amine și acidul azotos (nitrit de sodiu și acid clorhidric sau acid acetic),

$$ArNHR + NaNO_2 + HX \rightarrow ArN(NO)R + NaX + H_2O$$

în care R = alchil, aril; X = Cl, CH_3COO.

După consumul de nitrit de sodiu se calculează conținutul de amină secundară în proba analizată. Tehnica de lucru la analiza aminelor secundare prin nitrozare este asemănătoare cu cea de la analiza aminelor aromatice primare prin diazotare, sfîrșitul reacției determinîndu-se de asemenea cu *hîrtie iodamidonată*, care se albăstrește sub acțiunea acidului azotos, prezent în mic exces în amestecul final de reacție. În cazul unui amestec de amină primară și secundară va fi nevoie deci de o analiză suplimentară (v. cap. 2.6.6.1) pentru a le determina separat conținutul.

Dacă la unele amine secundare reacția de N-nitrozare decurge prea încet (de exemplu la N-etilanilină), aceasta poate fi accelerată prin adăugarea unei cantități de KBr la soluția de analizat.

Aminele terțiare de tipul N,N-dialchilarilaminelor se nitrozează sub acțiunea acidului azotos, în mediu apos acid (HCl), cu formare de *para*-C-nitrozoderivați. Această substituție (la nucleu) are loc în general mult mai greu decît N-nitrozarea, iar dacă se analizează în soluție apoasă acidă foarte diluată un amestec format dintr-o amină secundară și una terțiară, se poate determina cantitativ prin nitrozare amina secundară, deoarece masa va da reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată* după N-nitrozarea aminei secundare și înainte de a începe C-nitrozarea aminei terțiare. În soluții apoase acide mai concentrate se nitrozează însă ambele amine, de asemenea în prezența unui adaos de KBr, chiar în soluții apoase acide diluate.

Întrucît stabilirea momentului exact al apariției excesului de acid azotos depinde și de sensibilitatea *hîrtiei iodamidonate* folosite, este necesar ca în paralel să se facă și o *probă oarbă*, adică să se determine consumul de nitrit de sodiu pentru aceeași cantitate de apă și acid, dar fără amină și să se scadă din consumul de nitrit determinat la titrarea prin nitrozare a aminei, diferența obținută luîndu-se în calcul pentru stabilirea conținutului de amină secundară pură în proba supusă analizei.

În cazul în care amina secundară necesită un exces ceva mai mare de acid azotos pentru a se N-nitroza complet, este preferabil să se utilizeze un

---

[1] 0,0274225 în cazul în care se calculează conținutul procentual de sare disodică a *acidului carbonil I*.

indicator mai puțin sensibil la acțiunea acidului azotos, ca de exemplu hîrtia impregnată cu *Tropeolină OO*.

Prin reacția de nitrozare (C-nitrozare) se pot determina cantitativ și unii hidroxiderivați aromatici (fenoli și naftoli), precum și anumiți compuși care conțin în moleculă o grupă metilenică „activă" plasată lîngă o grupă cetonică enolizabilă. În astfel de cazuri este necesar ca reacția de nitrozare să decurgă foarte ușor, la concentrații foarte mici de acid azotos în soluție, care să nu impresioneze *hîrtia iodamidonată*; doar final, după terminarea nitrozării întregii cantități de hidroxiderivat aromatic, excesul de acid azotos (rezultat prin adăugarea unei mici cantități, suplimentare, de soluție de nitrit de sodiu în masa acidă) trebuie să albăstrească *hîrtia iodamidonată*. Produse cum sînt rezorcina, acidul 1-naftol-4-sulfonic, 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, acetoacetanilida etc. se pot doza prin nitrozare cu acid azotos, utilizînd drept indicator *hîrtia iodamidonată*. Nitrozarea unor astfel de produse se face în soluție sau în suspensie apoasă acidă (HCl, H_2SO_4), la 10—20°, cu o soluție de $NaNO_2$ de concentrație cunoscută, cu un timp de menținere de 5—30 min, după caz, de la adăugarea ultimei porții de soluție de nitrit și pînă la efectuarea controlului excesului de acid azotos cu *hîrtia iodamidonată*.

În cazul în care se dozează prin nitrozare un hidroxiderivat mai puțin activ, care necesită o concentrație finală ceva mai mare de acid azotos pentru a se nitroza complet, în locul *hîrtiei iodamidonate* se utilizează drept indicator, mai puțin sensibil la acțiunea acidului azotos, *hîrtie de galben metanil* sau *hîrtie de Tropeolină OO*.

2.6.3.1 **Determinarea cantitativă a N-metilanilinei.** O probă de circa 5 g N-metilanilină tehnică, cîntărită exact (m), se dizolvă sub formă de clorhidrat într-o soluție preparată prin amestecarea a 59 g (50 ml) acid clorhidric 36% cu 300 ml apă. Soluția astfel obținută se aduce la volumul de 700 ml prin adăugare de apă, apoi se introduc bucățele de gheață pentru a răci amestecul la 5°, se adaugă și 10 g KBr și după dizolvarea acesteia se titrează amina cu soluție $NaNO_2$ 1 n, pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, cu un timp de menținere de 15 min de la ultima adăugare de soluție de nitrit. Spre sfîrșitul titrării soluția de nitrit se adaugă lent, în porții de cîte 0,5 ml. Pentru calcul, din volumul total al soluției de nitrit care s-a adăugat se scad 0,5 ml.

Conținutul procentual ($\%C_{ma}$) de N-metilanilină pură în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{ma} = \frac{0{,}10716 \cdot V \cdot f}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,10716 — masa [g] de N-metilanilină pură echivalentă cu 1 ml de soluție $NaNO_2$ 1 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 1 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

2.6.3.2 **Determinarea cantitativă a difenilaminei.** O probă de circa 3 g difenilamină tehnică, cîntărită exact (m), se dizolvă prin încălzire slabă în 214 g (200 ml) acid acetic 80%, soluția obținută se răcește la 15—20° și se titrează cu soluție $NaNO_2$ 0,5 n; spre sfîrșit, soluția de nitrit se adaugă foarte încet. Drept indicator se folosește *hîrtie iodamidonată*, cu un timp de menținere de 5 min de la ultima adăugare de soluție de nitrit.

Conținutul procentual ($\%C_{afa}$) de difenilamină pură în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{afa} = \frac{0{,}084615 \cdot V \cdot f}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,084615 — masa [g] de difenilamină pură echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,5 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

2.6.3.3 **Determinarea cantitativă a rezorcinei.** Conținutul de rezorcină într-un produs tehnic [1], în prezența unor mici cantități de fenol, se poate determina pe baza faptului că la o diluție înaintată a soluției în care se face analiza doar rezorcina reacționează cantitativ cu acidul azotos, formînd dinitrozorezorcină, în timp ce fenolul în aceste condiții nu se nitrozează; după terminarea nitrozării rezorcinei, acidul azotos în exces dă reacție pozitivă pe *hîrtia iodamidonată* înainte ca fenolul să înceapă să se nitrozeze.

O probă de circa 3 g rezorcină tehnică, cîntărită exact (m), se dizolvă în apă iar soluția obținută se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 250 ml, care se completează cu apă pînă la semn. Se iau 50 ml din soluția astfel preparată, se amestecă cu 35,5 g (30 ml) acid clorhidric 36% și 500 ml apă, apoi se titrează la 10^0 cu soluție $NaNO_2$ 0,5 n pînă la reacție pozitivă pe hîrtie iodamidonată, cu timp de menținere de 0,5 h după fiecare adaos de soluție de nitrit.

Conținutul procentual ($\%C_r$) de rezorcină pură în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_r = \frac{0{,}055055 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{250}{50} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,055055 — masa [g] de rezorcină pură echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,5 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

2.6.3.4. **Determinarea cantitativă a 1-fenil-3-metil-5-pirazolonei.** O probă de circa 4 g produs pastă, cîntărită exact (m), se dizolvă în 51 g (50 ml) soluție NaOH 2%, la soluția obținută se adaugă 400 ml apă și 29,5 g (25 ml) acid clorhidric 36%, apoi se titrează la 10—15° cu soluție $NaNO_2$ 0,5 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 5 min).

Conținutul procentual ($\%C_{fmp}$) de 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă pură în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{fmp} = \frac{0{,}0871 \cdot V \cdot f}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,0871 — masa [g] de 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă pură echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,5 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

[1] Dozarea rezorcinei se poate face și prin bromurare (v. analiza 2.6.6.13).

Nitrozarea 1-fenil-3-metil-5-pirazolonei se face în poziția 4 a nucleului pirazolic. Analiza produsului tehnic se poate face și prin iodurare (v. analiza 2.6.5.7).

Tot prin nitrozare, după modelul rețetei de mai sus, se pot determina cantitativ și alți derivați pirazolonici. Astfel de compuși se pot doza și prin iodurare sau prin cuplare azoică.

2.6.3.5. Determinarea cantitativă a acetoacetanilidei. Sub acțiunea acidului azotos (nitrit de sodiu în mediu acid), arilidele acidului cetilacetic (acetoacetarilidele) se nitrozează cantitativ prin înlocuirea unui atom de hidrogen de la gruparea metilenică „activă" din catena laterală, ceea ce permite dozarea prin această metodă a compușilor respectivi; excesul de acid azotos prezent final în amestec se decelează cu ajutorul *hîrtiei iodamidonate*.

Modul de lucru. O probă de circa 9 g de produs tehnic, cîntărită exact (*m*), se dizolvă la maximum 40° într-o soluție preparată prin amestecarea a 62,7 g (60 ml) soluție NaOH 4% cu 50 ml apă. Soluția obținută se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 250 ml, care se completează apoi cu apă pînă la semn. Se iau 25 ml din soluția astfel preparată, se amestecă cu 100 ml apă, 75 ml CH_3COOH și 25 ml acid clorhidric 36%, după care se titrează la 20—25° cu soluție $NaNO_2$ 0,1 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 10 min). În paralel se determină sensibilitatea *hîrtiei iodamidonate* prin efectuarea unei *probe oarbe*, titrînd în aceleași condiții un același amestec de componenți, însă fără produsul tehnic.

Conținutul procentual ($\%C_{aa}$) de acetoacetanilidă pură în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{aa} = \frac{0{,}017719 \cdot (V_1 - V_2) \cdot f}{m} \cdot \frac{250}{25} \cdot 100$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,017719 — masa [g] de acetoacetanilidă pură echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,1 n; V_1 — volumul [ml] de soluție $NaNO_2$ 0,1 n consumat la titrarea probei analizate; V_2 — volumul [ml] de soluție $NaNO_2$ 0,1 n consumat la titrarea *probei oarbe*; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

În același fel se pot analiza și diversele tolidide, xilidide, cloranilide acetilacetice etc.

2.6.4. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A UNOR AMINODERIVAȚI ȘI HIDROXIDERIVAȚI AROMATICI PRIN BROMURARE

În *seria aminderivaților aromatici* această metodă se poate folosi numai la analiza aminelor primare cu structură benzenică și se bazează pe faptul că aminele respective se bromurează cantitativ în pozițiile libere din *orto* și *para* față de grupa amino. Astfel, din anilină se obține 2, 4, 6-tribromanilină, din 2-toluidină se obține 4, 6-dibrom-2-toluidină, din 3-toluidină se obține 2, 4, 6-tribrom-3-toluidină iar din 4-toluidină se obține 2, 6-dibrom-4-toluidină. Operația de bromurare pentru obținerea acestor produse se realizează prin acțiunea unei soluții de bromură-bromat de potasiu asupra aminei respective care se află dizolvată ca sare în soluție apoasă

de acid clorhidric; în contact cu acidul clorhidric soluția de bromură-bromat de potasiu generează repede și cantitativ brom conform ecuației:

$$5KBr + KBrO_3 + 6HCl \rightarrow 6Br + 6KCl + 3H_2O ,$$

iar bromul format reacționează cu amina.

Bromurarea aminelor are loc mai repede în prezența unui exces KBr.

Analizele de amine prin bromurare se pot realiza în două variante:

a) o variantă constă în titrarea directă a aminei în soluție apoasă de acid clorhidric cu soluție de bromură-bromat de potasiu de concentrație cunoscută (în bromat) pînă la apariția unui mic exces de brom în amestec, decelabil cu *hîrtie iodamidonată*, după bromurarea întregii cantități de amină. Această metodă se aplică în cazul aminelor care se bromurează repede și care se pot și oxida sub acțiunea bromului, evitîndu-se deci ca pe parcursul efectuării titrării să existe brom în exces în masa de reacție.

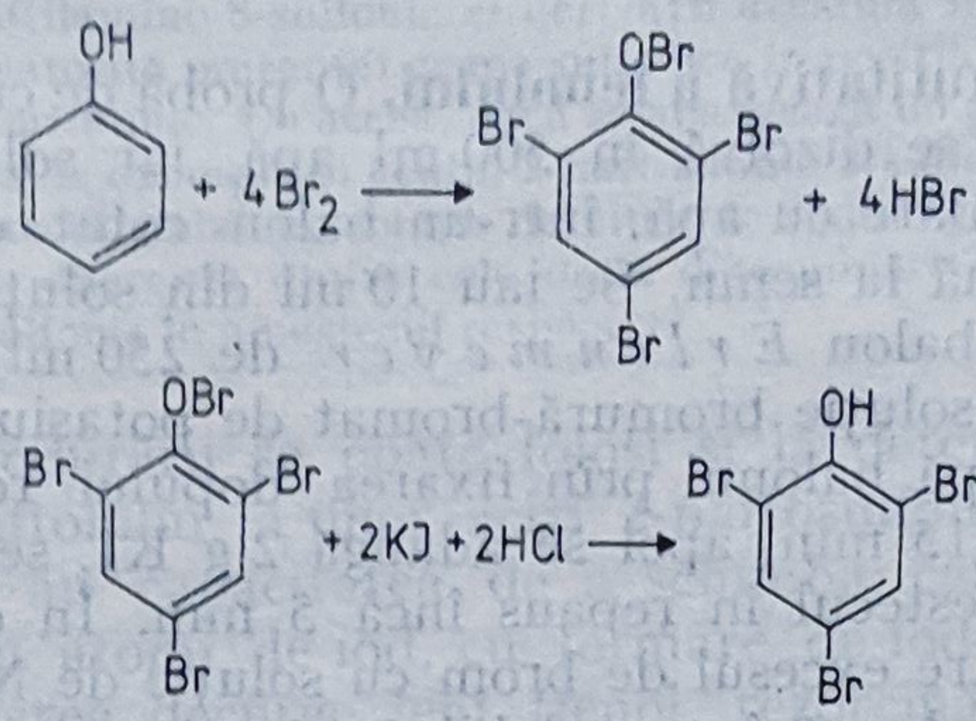
În timpul titrării se controlează prezența bromului în exces, după un timp de așteptare după fiecare adoas de soluție bromură-bromat de potasiu, prin atingerea *hîrtiei iodamidonate* cu o picătură din masă. Final, bromul în exces eliberează iod din iodura de potasiu existentă pe hîrtia indicatoare, iar iodul colorează amidonul prezent în albastru.

b) o altă variantă constă în tratarea aminei în soluție apoasă de acid clorhidric cu soluție de bromură-bromat de potasiu în exces și apoi titrarea iodometrică a excesului de brom rămas după terminarea bromării întregii cantități de amină. Această metodă se folosește în cazul aminelor care se bromurează relativ încet și pentru care este necesară prezența bromului în exces un timp mai mult sau mai puțin îndelungat. După adăugarea soluției de bromură-bromat de potasiu în exces la soluția acidă a sării aminei și menținere o anumită perioadă de timp pentru definitivarea reacției de bromurare, se adaugă la amestec o cantitate de iodură de potasiu. Bromul în exces eliberează cantitatea echivalentă de iod, care se titrează apoi cu soluție de tiosulfat de sodiu de concentrație cunoscută, utilizînd drept indicator soluție de amidon.

În seria hidroxiderivaților aromatici metoda dozării prin bromurare se poate folosi numai la analiza unor compuși cu structură benzenică (fenoli) și naftalinică (naftoli) și se bazează pe substituirea cu brom a atomilor de hidrogen (uneori chiar și a grupelor COOH!) din nucleul aromatic, în pozițiile *orto* și *para* față de grupa hidroxi. Operația se realizează prin adăugare la soluția de hidroxiderivat (liber sau sare alcalină, după caz) a unei soluții de bromură-bromat de potasiu (de concentrație cunoscută) în exces, după care, prin acidulare cu acid clorhdidric, se eliberează brom care reacționează cu hidroxiderivatul, apoi se adaugă o cantitate de iodură de potasiu, bromul în exces eliberează cantitatea echivalentă de iod, iar acesta se titrează cu soluție de tiosulfat de sodiu de concentrație cunoscută, utilizînd drept indicator soluție de amidon. Temperatura de lucru (0—20°) și timpul optim de reacție (5—60 min) variază în funcție de reactivitatea hidroxiderivatului.

La bromurarea unor hidroxiderivați, de exemplu a fenolului, se substituie și atomul de hidrogen al grupei hidroxi cu brom, însă acesta se elimină apoi la tratarea cu iodură de potasiu în mediu acid (eliberînd iod).

astfel că este dozat, indirect, tot ca brom în exces, practic consumîndu-se șase echivalenți de brom pentru 1 mol de hidroxiderivat:



Se pot determina cantitativ prin bromurare, în afară de fenoli, rezorcina, crezolii, xilenolii, 2-nitrofenolul, 4-nitrofenolul, 2,4-dinitrofenolul, N-acetil-2-aminofenolul, N-acetil-4-aminofenolul, 1-naftolul și 2-naftolul. Numărul de echivalenți gram de brom consumați de un mol din fiecare din acești compuși depinde de numărul de poziții (*orto* și *para* față de OH) în care intră atomi de brom, știut fiind faptul că pentru fiecare poziție substituită sînt necesari doi echivalenți de brom.

2.6.4.1. Determinarea cantitativă a anilinei. O probă de circa 10 g anilină tehnică anhidră, cîntărită exact (m), se dizolvă sub formă de clorhidrat în 100 ml apă acidulată cu 15 ml acid clorhidric 36%, apoi soluția rezultată se transferă cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1 l (V_b), care se completează cu apă pînă la semn. Se iau cu o pipetă (V_p) 100 ml din soluția astfel obținută, se adaugă o soluție preparată prin dizolvarea a 75 g KBr (pură) în 600 ml apă, la care s-au adăugat apoi și 60 ml acid clorhidric 36%, după care se titrează la temperatura obișnuită cu soluție de bromură-bromat de potasiu 0,5 n pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*.

Conținutul procentual ($\%C_a$) de anilină pură în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_a = \frac{E \cdot V \cdot n \cdot f}{m} \cdot \frac{V_b}{V_a} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; E — masa [g] de anilină pură echivalentă cu 1 ml soluție de bromură-bromat de potasiu 1 n ($93{,}13/1000 \cdot 6 = 0{,}0155216$ g [1]); V — volumul [ml] soluției de bromură-bromat de potasiu 0,5 n consumat; n — normalitatea soluției de bromură-bromat de potasiu (0,5 n); f — factorul de corecție al concentrație soluției de bromură-bromat de potasiu; V_b — volumul [ml] balonului cotat (1000 ml); V_p — volumul pipetei (100 ml).

La analiza prin bromurare a 2-toluidinei și 4-toluidinei se va ține cont de faptul că are loc doar dibromurarea acestora, deci un mol de astfel de amină ($M = 107{,}16$) va consuma numai 4 echivalenți gram de brom;

---

1) Un mol de anilină consumă 6 echivalenți gram de brom.

107,16/1000 ·4 ·2 = 0,013395 g de 2 sau 4-toluidină echivalează cu 1 ml soluție de bromură-bromat de potasiu 0,5 n, iar în cazul 3-toluidinei 107,16/1000 ·6 ·2 = 0,00893 g din aceasta echivalează cu 1 ml soluție de bromură-bromat de potasiu 0,5 n.

2.6.4.2. Determinarea cantitativă a fenolului. O probă de circa 2 g fenol tehnic, cîntărită exact (m), se dizolvă în 500 ml apă, iar soluția rezultată se aduce cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1 l, care se completează apoi cu apă pînă la semn. Se iau 10 ml din soluția astfel obținută și se introduc într-un balon *Erlenmeyer* de 250 ml, prevăzut cu dop rodat, se adaugă 50 ml soluție bromură-bromat de potasiu 0,1 n și 5 ml acid clorhidric 36%, se astupă balonul prin fixarea dopului rodat, se agită 1—2 min, se lasă în repaus 15 min, apoi se adaugă 2 g KI, se agită pentru dizolvare și se mai lasă amestecul în repaus încă 5 min. În continuare se titrează iodul eliberat de către excesul de brom cu soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n, în prezență de amidon (se adaugă în prealabil 5—6 picături de soluție de amidon 0,5%) pînă la dispariția colorației albastre. În paralel se efectuează o *probă oarbă*, în aceleași condiții și cu aceleași cantități de substanțe ca mai sus, însă fără fenol.

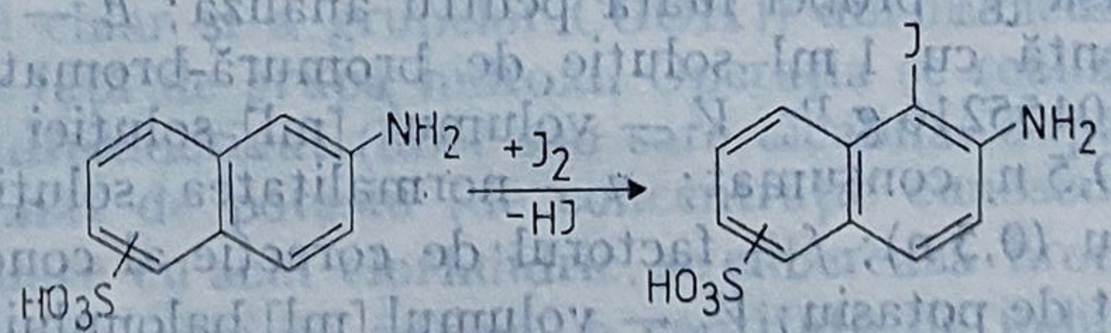
Conținutul procentual(% C_f) de fenol pur în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_f = \frac{0{,}0015685 \cdot (V_1 - V_2) \cdot f}{m} \cdot \frac{1000}{10} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,0015685 — masa [g] de fenol pur ($M = 94{,}11$) echivalentă cu 1 ml soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n (94,11/10000 ·6 = 0,0015685 g); V_1 — volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat la titrarea iodului de la proba oarbă; V_2 — volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat la titrarea iodului de la proba analizată; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$.

2.6.5. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A UNOR AMINODERIVAȚI ȘI HIDROXIDERIVAȚI AROMATICI PRIN IODURARE

Unii derivați sulfonici ai 2-naftilaminei au capacitatea de a reacționa cantitativ cu iodul, care substituie atomul de hidrogen din poziția 1 a moleculei:



Deoarece iodurarea unor astfel de compuși decurge lent (mult mai lent decît bromurarea), operația de dozare a acestora constă în principiu în titrarea probei de produs luată pentru analiză cu soluție de iod de concentrație cunoscută, adăugată în exces și în prezență de acid acetic urmată ulterior de titrarea excesului de iod cu soluție de tiosulfat de sodiu de concentrație cunoscută.

Prin metoda iodurării se determină cantitativ și fenilhidrazina, precum și unii derivați ai acesteia.

Acidul 2-naftilamino-8-sulfonic și derivații acestuia nu se pot determina cantitativ prin această metodă, datorită prezenței grupe sulfonice în poziția 8 care împiedică iodurarea în poziția 1 a nucleului naftalinic. De aceea, dacă se analizează un amestec de acizi 2-naftilaminosulfonici în care se află de exemplu și acidul 2-naftilamino-8-sulfonic, acesta se determină cantitativ titrînd întîi amestecul global cu soluție de nitrit de sodiu de concentrație cunoscută și apoi prin metoda iodurării, diferența dintre cele două determinări reprezentînd conținutul de acid 2-naftilamino-8-sulfonic în amestecul respectiv.

Metoda iodurării se poate folosi și la determinarea cantitativă a unor fenoli, a 2-naftolului, a unor acizi 2-naftosulfonici și a 1-fenil-3-metil-5-pirazolonei, care au capacitatea de a schimba cantitativ atomi de hidrogen din nucleu cu atomi de iod, cu formare de iodderivați. La hidroxiderivații la care iodurarea decurge lent (fenol, rezorcină etc.), produsul supus analizei se tratează cu soluție de iod de concentrație cunoscută, adăugat în exces, apoi se titrează ulterior excesul de iod cu soluție de tiosuflat de sodiu de concentrație cunoscută. La 2-naftol și 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă iodurarea are loc mai ușor, astfel că produsele respective pot fi titrate direct cu soluție de iod.

2.6.5.1. Determinarea cantitativă a acidului 2-naftilamino-5-sulfonic (Acidul D a h l) O probă de circa 11 g acid 2-naftilamino-5-sulfonic tehnic, cîntărită exact (m), se introduce într-o soluție preparată prin amestecarea a 1—2 ml acid sulfuric 96% cu 600 ml apă [1], apoi se încălzește amestecul la fierbere pentru eliminarea completă a bioxidului de sulf, provenit de la unele resturi de sulfit, existente în produsul tehnic. În continuare, se adaugă 5,3 g (4 ml) soluție NaOH 30% și se mai încălzește masa încă 5 min la fierbere, după care se neutralizează cu soluție de NaOH 1 n ($\approx$4%), utilizînd *fenolftaleină* drept indicator. Amestecul astfel obținut se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1 l (V_b), care se completează cu apă pînă la semn, se agită și se filtrează (filtru uscat, vasul de prindere a filtratului de asemenea uscat). Se iau cu o pipetă (V_p) 50 ml din soluția filtrată și se introduc într-un balon *Erlenmeyer* de 500 ml peste o soluție preparată în prealabil prin dizolvarea a 10 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ în 50 ml apă, se adaugă 10 ml CH_3COOH și apoi, cu scuturarea balonului, 60 ml soluție de iod 0,1 n. Se acoperă gîtul balonului cu o sticlă de ceas și se lasă balonul în repaus 0,5 h la întuneric, după care se aduagă 250 ml apă și se titrează în continuare excesul de iod cu soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n, adăugînd spre sfîrșit 5—6 ml soluție de amidon 0,5%; titrarea se consideră terminată în momentul decolorării soluției.

Această primă determinare este preliminară. La cea de a doua determinare, efectuată prin aceeași succesiune de operații, se adaugă cu 10 ml soluție de iod 0,1 n mai multă decît a rezultat că a fost consumată la prima determinare [2] și mai departe, după menținerea amestecului 0,5 h în repaus la întuneric, se adaugă 8 ml soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 n, 250 ml apă, 5 ml

---

[1] Masa trebuie să prezinte reacție pozitivă față de *hîrtia roșu Congo*.

[2] Dacă de exemplu din cei 60 ml soluție de iod 0,1 n adăugați la determinarea preliminară s-au consumat pentru iodurare 40 ml (la titrarea excesului de iod s-au consumat 20 ml soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 n), atunci la cea de a doua determinare se vor adăuga V = 50 ml soluție de iod 0,1 n.

soluție de amidon 0,5% și se titrează în continuare excesul de iod cu soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 n pînă la decolorarea soluției.

Conținutul procentual ($\%C_{ans}$) de acid 2-naftilamino-5-sulfonic pur în proba analizată se calculează cu relația :

$$\%C_{ans} = \frac{E\,(V_1 \cdot n_1 \cdot f_1 - V_2 \cdot n_2 \cdot f_2)}{m} \cdot \frac{V_b}{V_p} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; E — masa [g] de acid 2-naftilamino-5-sulfonic pur ($M = 223{,}25$) echivalentă cu 1 ml soluție de iod 0,1 n sau de tiosulfat de sodiu 0,1 n (223,25/1000 ·2 = 0,111625 g); V_1 — volumul [ml] soluției de iod 0,1 n adăugat la cea de a doua determinare; n_1 — normalitatea soluției de iod (0,1 n); f_1 — factorul de corecție al concentrației soluției de iod; V_2 — volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat la titrarea excesului de iod; n_2 — normalitatea soluției de $Na_2S_2O_3$ (0,1 n); f_2 — factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$; V_b — volumul [ml] balonului cotat (1000 ml); V_p — volumul [ml] pipetei (50 ml).

2.6.5.2. Determinarea cantitativă a acidului 2-naftilamino-5,7-disulfonic (Acidul amino I). O probă de circa 5 g de pastă de produs tehnic, cîntărită exact (m), se amestecă cu 300 ml apă, se adaugă 1—2 ml de acid sulfuric 96% și se încălzește la fierbere pentru eliminarea completă a bioxidului de sulf provenit de la unele resturi de sulfit existente în produsul tehnic, apoi se neutralizează amestecul cu soluție de NaOH 1 n (≈4%), utilizînd *fenolftaleină* drept indicator, după care se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1 l, care se completează cu apă pînă la semn. Se agită balonul și se filtrează conținutul acestuia pe un filtru uscat, vasul de prindere a filtratului fiind de asemenea uscat. Se iau 50 ml din soluția filtrată și se introduc într-un balon *Erlenmeyer* de 250 ml cu dop rodat, se adaugă 2,6 ml acid sulfuric 96%, 10 ml soluție de acetat de sodiu (dintr-o soluție preparată prin dizolvarea a 100 g $CH_3COON \cdot 3H_2O$ în 1000 ml apă) și 70 ml soluție de iod 0,1 n. Se astupă imediat balonul cu dopul rodat, se scutură energic, apoi se lasă în repaus la întuneric timp de 16—20 h, după care se adaugă 10 ml CH_3COOH și după 2 min se titrează excesul de iod cu soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n; spre sfîrșitul titrării se adaugă 5—6 ml soluție de amidon 0,5%, titrarea fiind terminată în momentul în care soluția (albastră) se decolorează.

Conținutul procentual ($\%C_{ands}$) de acid 2-naftilamino-5,7-disulfonic în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{ands} = \frac{0{,}0151655\,(V_1 \cdot f_1 - V_2 \cdot f_2)}{m} \cdot \frac{1000}{50} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luate pentru analiză; 0,0151655 — masa [g] de acid 2-naftilamino-5,7-disulfonic pur ($M = 303{,}31$) echivalentă cu 1 ml de soluție de iod 0,1 n sau de soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 n (303,31/10000 · 2 = 0,0151655g); V_1—volumul [ml] soluției de iod 0,1 n adăugat (70 ml); f_1—factorul de corecție al concentrației soluției de iod; V_2—volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat; f_2—factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat; V_2 — volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat; f_2 — factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$.

2.6.5.3. Determinarea cantitativă a fenilhidrazinei. Metoda se bazează pe faptul că în soluție acidă diluată, fenilhidrazina se transformă, sub acțiunea iodului, în iodbenzen, conform următoarei reacții:

$$C_6H_5NH\text{-}NH_2 + 2J_2 \rightarrow C_6H_5J + N_2 + 3HJ$$

Se dizolvă circa 2 g fenilhidrazină tehnică, cîntărită exact (m), în 10 m soluție HCl 20%, într-un balon cotat de 1 l, care se aduce apoi cu apă[1] la semn. Se iau imediat cu ajutorul unei pipete 50 ml din soluția astfel obținută și se scurg încet, sub agitare, peste 50 ml soluție de iod 0,1 n, preluată dintr-o biuretă și diluată cu 500 ml apă, într-un balon *Erlenmeyer* de 1000 ml, cu dop rodat. Se astupă balonul cu dopul rodat, se agită energic, se menține 10 min la întuneric, apoi se titrează excesul de iod cu soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n pînă la o colorație slab gălbuie; se adaugă apoi 3—4 ml soluție de amidon 0,5% (indicator) și se continuă titrarea pînă la dispariția colorației albastre.

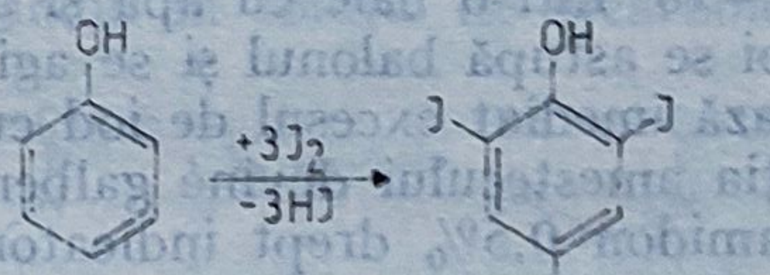
Conținutul procentual ($\%C_{fh}$) de fenilhidrazină pură în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{fh} = \frac{0{,}0027035\ (V_1 \cdot f_1 - V_2 \cdot f_2)}{m} \cdot \frac{1000}{50} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,0027035 — masa [g] de fenilhidrazină pură ($M = 108{,}14$) echivalentă cu 1 ml soluție de iod 0,1 n sau de soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 n (108,14/10000 ·4 = 0,0027035 g); V_1 — volumul [ml] soluției de iod 0,1 n adăugat; f_1 — factorul de corecție al concentrației soluției de iod; V_2 — volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat; f_2 — factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$.

Notă. În același mod se pot doza și alte arilhidrazine solubile în soluție diluată de HCl. În cazul în care arilhidrazina conține însă o grupă sulfonică în restul arilic, ceea ce o face greu solubilă prin formare de sare internă (amfion), se pregătește o soluție din aceasta de concentrație circa 1/50 n prin neutralizare cu Na_2CO_3 într-un balon cotat de 1 l, se iau 50 ml din soluția astfel preparată și se acidulează cu 2 ml soluție HCl 20% într-un pahar, apoi se scurge amestecul cantitativ (prin spălarea paharului cu apă) într-un amestec format din 50 ml soluție iod 0,1 n și 500 ml apă; în continuare se procedează ca mai sus.

2.6.5.4. Determinarea cantitativă a fenolului. Dozarea iodometrică a fenolului constă în tratarea acestuia în mediu alcalin cu soluție de iod adăugată în exces, urmată de titrarea excesului de iod cu soluție de $Na_2S_2O_3$:



O probă de 2—3 g fenol tehnic, cîntărită exact (m), se dizolvă într-o soluție preparată prin amestecarea a 11 g (10 ml) soluție NaOH 10% cu

[1]) Apa trebuie să fie lipsită de oxigen; pentru aceasta se fierbe în prealabil apă distilată timp de 1 h, conectînd balonul în care se face fierberea la un flacon care conține soluție alcalină de pirogalol, în scopul anihilării oxigenului din aerul care pătrunde în balon.

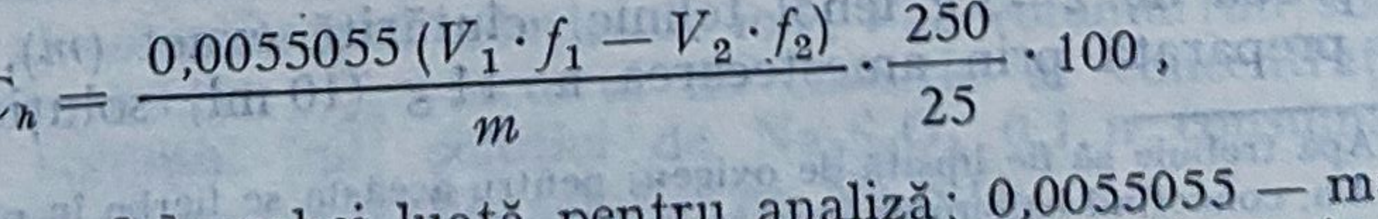
80 ml apà, soluția rezultată se trece apoi cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 200 ml, care se completează cu apă pînă la semn. Se iau 10 ml din soluția astfel obținută și se introduc într-un balon *Erlenmeyer* de 250 ml cu dop rodat, se adaugă 2—3 ml soluție NaOH 10%, se încălzește la 60° (într-o baie cu apă), se adaugă 45 ml soluție de iod 0,1 n, se astupă imediat balonul și se agită conținutul acestuia; precipită triiodfenol, de culoare roșie. Amestecul din balon se menține în repaus la 60° pînă cînd nu se mai observă formare de precipitat și depunere a acestuia, după care se răcește la 20° și se acidulează cu soluție HCl 5% pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie roșu Congo*. În continuare se titrează excesul de iod cu soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 n, adăugînd spre sfîrșit 2—3 ml soluție de amidon 0,5% (indicator); titrarea se consideră terminată în momentul dispariției coloratiei albastre a amidonului.

Conținutul procentual ($\%C_f$) de fenol pur în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_f = \frac{0{,}0015685 \cdot (V_1 \cdot f_1 - V_2 \cdot f_2)}{m} \cdot \frac{200}{10} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,0015685 — masa [g] de fenol pur ($M = 94{,}11$) echivalentă cu 1 ml soluție de iod 0,1 n sau de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n (94,11/10000 ·6 = 0,0015685 g); V_1 — volumul [ml] soluției de iod 0,1 n adăugat; f_1 — factorul de corecție al concentrației soluției de iod; V_2 — volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat; f_2 — factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$.

2.6.5.5 **Determinarea cantitativă a hidrochinonei.** Dozarea iodometrică a hidrochinonei se bazează pe proprietatea acesteia de a se oxida cantitativ cu iod în mediu de acid acetic, cu formare de *para*-benzochinonă:



O probă de circa 1,5 g hidrochinonă tehnică, cîntărită exact (m), se introduce într-un balon cotat de 250 ml, se adaugă 25,8 g (25 ml) soluție CH_3COOH 25% și se completează cu apă pînă la semn. Se iau 25 ml din soluția astfel prepapratată, se introduc într-un balon *Erlenmeyer* de 250 ml cu dop rodat și se adaugă 22,6 g (20 ml) soluție CH_3COOH 25%. Se răcește balonul la 5—10° într-o baie cu apă și gheață, se adaugă 50 ml soluție de iod 0,1 n, apoi se astupă balonul și se agită bine conținutul acestuia, după care se titrează imediat excesul de iod cu soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 n; spre sfîrșit, cînd coloratia amestecului devine galben-deschisă, se adaugă și 2—3 ml de soluție de amidon 0,5% drept indicator (titrarea se consideră terminată în momentul dispariției coloratiei albastre a amidonului).

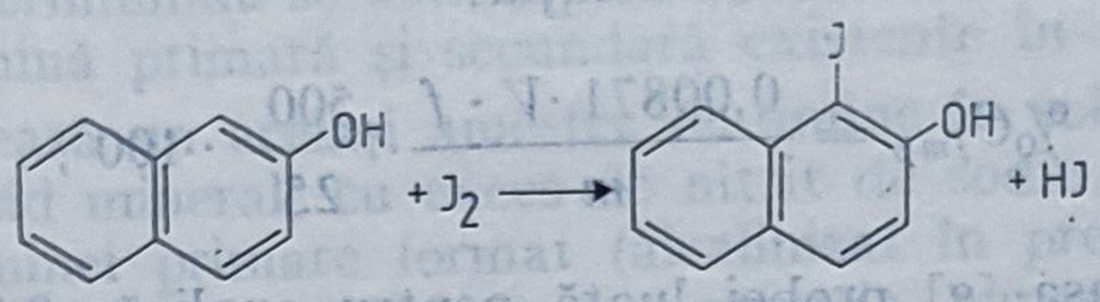
Conținutul procentual ($\%C_h$) de hidrochinonă pură în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_h = \frac{0{,}0055055\,(V_1 \cdot f_1 - V_2 \cdot f_2)}{m} \cdot \frac{250}{25} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,0055055 — masa [g] de hidrochinonă pură ($M = 110{,}11$) echivalentă cu 1 ml soluție de iod 0,1 n

sau de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n (110,11/10000 ·2 = 0,0055055 g); V_1 — volumul [ml] soluției de iod 0,1 n adăugat; f_1 — factorul de corecție al concentrației soluției de iod; V_2 — volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat; f_2 — factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$.

2.6.5.6 **Determinarea cantitativă a 2-naftolului.** Dozarea iodometrică a 2-naftolului se bazează pe faptul că acesta reacționează cu iodul în prezența bicarbonatului de sodiu transformîndu-se în 1-iod--2-naftol:



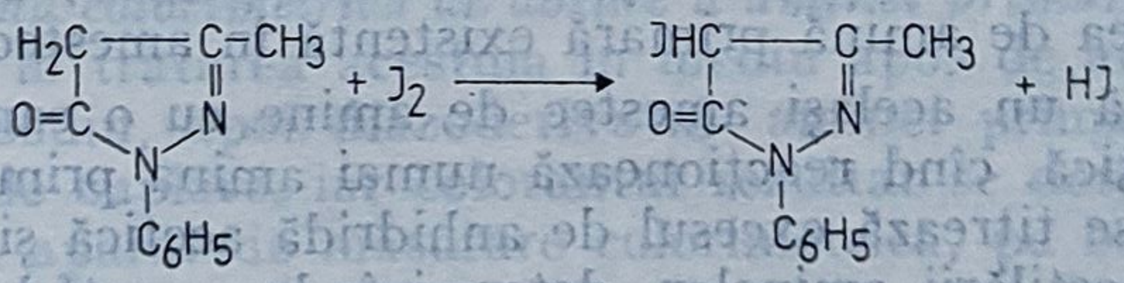
O probă de circa 0,2 g 2-naftol tehnic, cîntărită exact (m), se introduce într-un balon *Erlenmeyer* de 500 ml, se adaugă 2 ml soluție NaOH 10%, 25 ml apă și se încălzește pînă la dizolvarea produsului (ca sare de sodiu). Soluția obținută se răcește la 20°, apoi se adaugă soluție HCl 5% pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie roșu Congo*, 3—5 ml soluție de amidon 0,5% și se titrează impuritățile ce însoțesc 2-naftolul [1]) cu soluție de iod 0,1 n; cantitatea de soluție de iod 0,1 n care se consumă nu se ia în considerație. În continuare se adaugă 400 ml apă și apoi $NaHCO_3$ (pur), în porții mici, pînă în momentul în care apare reacție negativă pe *hîrtie roșu Congo*. După aceasta se titrează 2-naftolul cu soluție de iod 0,1 n, pînă la apariția colorației albastre care nu dispare după un timp de menținere de 5 min.

Conținutul procentual ($\%C_{2-n}$) de 2-naftol pur în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{2-n} = \frac{0{,}0072085 \cdot V \cdot f}{m} \cdot 100 ,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,0072085 — masa [g] de 2-naftol pur (M = 144,17) echivalentă cu 1 ml soluție de iod 0,1 n; (144,17/10000 ·2 g); V — volumul [ml] soluției de iod 0,1 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de iod.

2.6.5.7 **Determinarea cantitativă a 1-fenil-3-metil-5-pirazolonei.** Dozarea iodometrică a 1-fenil-3-metil-5-pirazolonei se bazează pe proprietatea acesteia de a reacționa cu iodul în soluție de bicarbonat de sodiu:



O probă de circa 8 g produs tehnic, cîntărită exact (m), se dizolvă în apă fierbinte (60—70°) cu adăugare de Na_2CO_3, în porții mici, pînă la reacție slab pozitivă pe *hîrtie galben briliant*. Se răcește soluția rezultată și

[1]) 2-Naftolul nu reacționează cu iodul în mediu acid.

se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 500 ml, care se completează cu apă pînă la semn. Se iau 25 ml din soluția astfel obținută și se introduc într-un balon *Erlenmeyer* peste o soluție preparată prin dizolvarea a 6 g $NaHCO_3$ (pur) în 200 ml apă, se adaugă 2—3 ml soluție de amidon 0,5% și se titrează cu soluție de iod 0,1 n pînă la apariția unei colorații albastre persistente.

Conținutul procentual ($\%C_{fmp}$) de 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă pură în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{fmp} = \frac{0{,}00871 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{500}{25} \cdot 100 ,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,00871 — masa [g] de 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă ($M = 174{,}20$) echivalentă cu 1 ml soluție de iod 0,1 n (174,20/10000 ·2 = 0,00875 g); V — volumul [ml] soluției de iod 0,1 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de iod.

2.6.6. ANALIZE COMPLEXE ALE UNOR AMINO ȘI HIDROXIDERIVAȚI AROMATICI

În cele ce urmează se prezintă o serie de analize ce includ diverse determinări cantitative care se efectuează la unele produse tehnice, pentru stabilirea conținutului în componenții existenți în amestec.

2.6.6.1 **Determinarea cantitativă a diverselor amestecuri de amine aromatice primare, secundare și terțiare.** Aminele aromatice primare, secundare și terțiare aflate în amestec pot fi dozate printr-o serie de metode, descrise principal în cele ce urmează.

a) *Metoda universală și aplicabilă la dozarea aminelor aromatice primare, secundare și terțiare existente în amestec în orice proporție*, constă în următoarele operații:

— se tratează amestecul de amine în mediu apos de acid mineral cu un exces de nitrit de sodiu, care generează acid azotos cu care amina primară se diazotează, cea secundară se nitrozează complet, iar cea terțiară se nitrozează doar parțial, apoi se introduce în masă o cantitate cunoscută de soluție alcalină de *sare R*, cu care reacționează prin cuplare numai sarea de diazoniu provenită de la amina primară, după care se titrează excesul de *sare R* cu soluție de sare de diazoniu a 4-toluidinei, determinîndu-se în acest fel cantitatea de amină primară existentă în amestecul analizat.

— se tratează un același amestec de amine cu o cantitate cunoscută de anhidridă acetică, cînd reacționează numai amina primară și cea secundară, după care se titrează excesul de anhidridă acetică și acidul acetic rezultat în urma acetilării aminelor, determinîndu-se astfel, după cantitatea de anhidridă acetică consumată, suma cantităților de amină primară și secundară existente în amestecul analizat;

Cunoscînd cantitatea totală de amestec de amine luată pentru analiză și pe baza datelor obținute în urma determinărilor de mai sus, se calculează apoi prin diferență cantitățile de amină secundară și terțiară din amestec.

b) *Metoda aplicabilă numai la dozarea amestecurilor de amine primare, secundare şi terţiare, conţinînd maximum 10% amină primară*, constă în următoarele operaţii:

— se tratează amestecul de amine în soluţie apoasă diluată de acid mineral cu soluţie de nitrit de sodiu de concentraţie cunoscută pînă la apariţia unui mic exces de acid azotos, decelabil cu *hîrtie iodamidonată* (reacţie pozitivă), cînd are loc doar diazotarea aminei primare şi nitrozarea celei secundare, determinîndu-se astfel, pe baza consumului de nitrit, suma cantităţilor de amină primară şi secundară existente în amestec.

— se tratează un acelaşi amestec de amine în soluţie apoasă mai concentrată de acid mineral, cu exces de nitrit de sodiu, apoi se titrează diazoderivatul aminei primare format (alcalinizat în prealabil cu Na_2CO_3) cu soluţie de 2-naftolat de sodiu de concentraţie cunoscută, determinîndu-se astfel cantitatea de amină primară existentă în amestec.

Cunoscînd cantitatea totală de amestec de amine luată pentru analiză şi pe baza datelor obţinute în urma determinărilor de mai sus, se calculează apoi prin diferenţă cantităţile de amină secundară şi terţiară din amestec.

c) *O metodă rapidă dar mai putin exactă de dozare a amestecurilor de amine primare, secundare şi terţiare*, constă în următoarele operaţii:

— se tratează amestecul de amine în mediu apos de acid mineral cu un exces de nitrit de sodiu, cînd amina primară se diazotează, iar cea secundară şi cea terţiară se nitrozează, după care se descompune prin încălzire diazoderivatul aminei primare, a cărui cantitate, existentă în amestec, se deduce prin măsurarea volumului de azot degajat;

— un acelaşi amestec de amine se supune acetilării, cînd numai amina primară şi cea secundară reacţionează, apoi amestecul rezultat se tratează cu o cantitate cunoscută de sare de diazoniu a 3-nitroanilinei în exces care cuplează cu amina terţiară, după care urmează descompunerea prin încălzire a excesului de diazoderivat şi pe baza volumului de azot degajat se deduce, în urma calculelor necesare, cantitatea de amină terţiară existentă în amestec.

Cunoscînd cantitatea totală de amestec de amine luată pentru analiză, se scad din aceasta cantităţile de amină primară şi terţiară determinate în modul arătat mai sus şi se află cantitatea de amină secundară din amestec.

d) *O metodă aplicabilă numai la amestecuri formate din amină secundară şi terţiară* se bazează pe măsurarea ridicării temperaturii la tratarea acestora cu anhidridă acetică în cantităţi şi condiţii determinate, operaţie în urma căreia numai amina secundară reacţionează prin acetilare.

e) *O metodă colorimetrică de dozare a aminei primare dintr-un amestec de amine* constă în tratarea acestuia în mediu apos de acid mineral cu exces de nitrit de sodiu, apoi diazoderivatul aminei primare este cuplat cu o componentă de cuplare, iar colorantul rezultat se determină cantitativ cu ajutorul unui aparat de măsurare colorimetrică, pe baza căreia se deduce cantitatea de amină primară existentă în amestec.

Metodă de determinare cantitativă a amestecurilor de amine aromatice primare, secundare şi terţiare, bazată pe dozarea prin cuplare a sării de diazoniu a aminei primare şi pe dozarea prin acetilare a aminei primare şi a celei secundare

Determinarea conţinutului de amină primară. O probă de circa 2—3 g amestec de amine, cîntărită exact (m_1), se dizolvă într-o soluţie formată

din 11,8 g (10 ml) acid clorhidric 36% și 50 ml apă, soluția obținută se răcește apoi, prin introducere de bucățele de gheață și la 0—5°, se tratează cu soluție $NaNO_2$ 1 n, adăugată într-o cantitate echivalentă amestecului de amine ca și cum ar fi numai amină primară. După o agitare de scurtă durată se lasă amestecul în repaus 30—40 de minute la 0—5°, reacția soluției pe *hîrtie iodamidonată* trebuind să fie în permanență pozitivă. Soluția astfel obținută se toarnă apoi, sub agitare, peste 200 ml soluție 0,1 n de *sare R*(*), răcită în prealabil la 0—5° și amestecată cu 11 g (10 ml) soluție Na_2CO_3 10%, în timpul cuplării pH-ul mediului de reacție trebuind să fie în permanență alcalin.

Prepararea soluției 0,1 n de sare R (*). Se dizolvă 17,4 g (0,05 moli) *sare R* (2-naftol-3,6-disulfonat de sodiu) pură în 275 g (250 ml) soluție Na_2CO_3 10%, iar soluția obținută se aduce cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 500 ml, care se completează apoi cu apă pînă la semn. Se iau cu o pipetă 20 ml din soluția astfel preparată, se diluează cu 100 ml apă, se adaugă 50 ml soluție Na_2CO_3 10% și se titrează la 0,5° cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei. Sfîrșitul titrării se determină prin atingerea aureolei probei de control pe hîrtie de filtru cu soluție de sare de diazoniu a 4-toluidinei, cînd nu trebuie să mai apară o colorație. Volumul soluției 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei care s-a utilizat la titrare se amplifică de zece ori, pentru a estima consumul de soluție de diazoderivat (V [ml]) corespunzător celor 200 ml de soluție 0,1 n de *sare R*(*) cu care s-a lucrat mai sus, necesar în relația pentru calcularea conținutului procentual de amină primară în amestecul de amine analizat (v. în continuare).

După terminarea reacției de cuplare între sarea de diazoniu a aminei primare și *sarea R*, se adaugă la amestec o mică cantitate de NaCl, se agită pentru dizolvarea acesteia, apoi se lasă masa în repaus timp de 40—50 de minute pentru precipitarea totală a colorantului format. În continuare se filtrează amestecul, iar colorantul precipitat se spală pe filtru de trei ori cu cîte 35 ml apă, pentru trecerea în filtrat a excesului de *sare R*. Filtratul se titrează apoi la 10—15° cu soluție 0,1 n sare de diazoniu a 4-toluidinei, pînă cînd în aureola probei de control pe hîrtie de filtru nu mai apare o colorație la atingere cu soluție de sare de diazoniu a 4-toluidinei.

Conținutul procentual ($\%C_{ap}$) de amină primară în proba analizată se calculează cu relația :

$$\%C_{ap} = \frac{E_{ap} \cdot (V - V') \cdot n_1 \cdot f_1}{m_1} \cdot 100,$$

în care m_1 este masa [g] probei luată pentru analiză ; E_{ap} — masa [g] de amină primară (avînd masa moleculară M_{ap}) echivalentă cu 1 ml soluție 1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei ($E_{ap} = M_{ap}/1000$) ; V — volumul [ml] soluției 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei care s-ar consuma pentru 200 ml 0,1 n de *sare R*(*) ; V' — volumul [ml] soluției 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei consumat pentru titrarea excesului de *sare R* ; n_1 — normalitatea soluției de sare de diazoniu a 4-toluidinei (0,1 n) ; f_1 — factorul de corecție al concentrației soluției de sare de diazoniu a 4-toluidinei.

Determinarea conținutului de amină secundară. O probă de circa 2—3 g amestec de amine, cîntărită exact (m), se introduce într-un balon *Erlenmeyer* de 100 ml cu dop rodat. În același balon se introduce repede o cantitate de circa 6—8 ml anhidridă acetică [1] de concentrație cunoscută,

[1] Proba de anhidridă acetică cîntărită exact se măsoară cu o pipetă *Lunge Ray*, prin diferență.

cîntărită exact și se astupă imediat balonul (La adăugarea anhidridei acetice peste amestecul de amine are loc o încălzire puternică datorită reacției de acetilare a aminei primare și a celei secundare). Se lasă amestecul în repaus 1 h, după care se introduc în balon 50 ml apă distilată proaspăt fiartă, apoi se lasă amestecul din nou în repaus 2 h pentru hidroliza excesului de anhidridă acetică. Conținutul balonului se transferă cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1000 ml, care se completează cu apă pînă la semn. Se iau 50 ml din soluția astfel preparată și se titrează acidul acetic existent cu soluție NaOH 0,1 n, utilizînd drept indicator *fenolftaleina*. În paralel se face o determinare a consumului de soluție NaOH 0,1 n într-o *probă oarbă*, efectuată în același mod, însă fără amestec de amine (Aproximativ aceeași cantitate de circa 6—8 ml anhidridă acetică, cîntărită exact, se hidrolizează cu 50 ml apă distilată fierbinte, timp de 2 h, apoi se trece cantitativ soluția de acid acetic rezultată într-un balon de 1000 ml, care se aduce la semn cu apă, după care se iau 50 ml și se titrează cu soluție NaOH 0,1 n, în prezență de *fenolftaleină*).

Conținutul procentual ($\%C_{as}$) de amină secundară în proba analizată se calculează cu relația :

$$\%C_{as} = \left(\frac{(E_{as} \cdot V_p \cdot n_2 \cdot f_2}{m_2} \cdot \frac{m'}{m''} - \frac{E_{as} \cdot V_2 \cdot n_2 \cdot f_2}{m_2} \right) \frac{1000}{50} \cdot 100 - \frac{E_{as}}{E_{ap}} \cdot \%C_{ap},$$

în care m_2 este masa [g] probei luată pentru analiză ; E_{as} — masa [g] de amină secundară (avînd masa moleculară M_{as}) echivalentă cu 1 ml soluție NaOH 1 n ($E_{as} = M_{as}/1000$) ; V_p — volumul [ml] soluției NaOH 0,1 n consumat la titrarea *probei oarbe* ; V_2 — volumul [ml] soluției NaOH 0,1 n consumat la titrarea excesului de anhidridă acetică (transformată prin hidroliză în acid acetic) și a acidului acetic după acetilarea aminei primare și a celei secundare din proba analizată ; m' — masa [g] anhidridei acetice care a reacționat cu amina primară și cea secundară din proba analizată ; m'' — masa [g] anhidridei acetice din *proba oarbă* ; n_2 — normalitatea soluției de NaOH (0,1 n) ; f_2 — factorul de corecție al concentrației soluției de NaOH.

Pe baza datelor obținute se poate calcula *conținutul* ($\%C_{at}$) *de amină terțiară* în amestecul analizat :

$$\%C_{at} = 100 - (\%C_{ap} + \%C_{as})$$

2.6.6.2. **Determinarea cantitativă a 1, 3-fenilendiaminei (1,3-Diaminobenzen).** O cantitate de circa 10 g 1, 3-fenilendiamină tehnică, cîntărită exact (m_1), se dizolvă în 150—200 ml apă caldă, apoi soluția obținută se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1 l, care se completează cu apă pînă la semn. Se iau 50 ml din soluția astfel preparată, se amestecă cu 110 g (100 ml) soluție CH_3COONa 20% și 10 ml soluție CH_3COOH 1 n (≈6%), se adaugă bucățele de gheață și se titrează la 0—3° cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a anilinei. Titrarea se consideră terminată atunci

cînd în aureola probei de control pe hîrtie de filtru nu mai apare o coloraţie la atingere cu soluţie indicatoare de sare de diazoniu a anilinei.

Conţinutul procentual ($\%C_{1,3-fd}$)de 1,3-fenilendiamină pură în proba analizată se calculează cu relaţia :

$$\%C_{1,3-fd} = \frac{0,010814 \cdot V_1 \cdot f_1}{m_1} \cdot \frac{1000}{50} \cdot 100 ,$$

în care m_1 este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,010814 — masa [g] de 1,3-fenilendiamină pură echivalentă cu 1 ml soluţie 0,1 n de sare de diazoniu a anilinei ; V_1 — volumul [ml] soluţiei 0,1 n diazoderivat consumat ; f_1 — factorul de corecţie al concentraţiei soluţiei de diazoderivat.

În acelaşi mod se determină cantitativ şi 2,4-diaminotoluenul (M = = 122,17). În cazul în care 1,3-fenilendiamina tehnică conţine cantităţi mici de 1,2-fenilendiamină şi 1,4-fenilendiamină, acestea din urmă se dozează separat : izomerul *orto* gravimetric, sub forma produsului de condensare pe care îl formează cu compusul bisulfitic al 9,10-fenantrenchinonei, iar izomerul *para* prin oxidare cu clorură de argint, urmată de dozarea argintului pus în libertate.

Pentru decelarea calitativă a prezenţei fenilendiaminelor izomere în amestec se pot efectua teste de culoare pe hîrtie de filtru, prin acţiunea unor reactivi, aşa cum se descrie în continuare. Pentru aceasta se dizolvă o mică probă de produs într-o cantitate minimă de acetonă apoasă (50%) şi se aduce soluţia la pH = 5 prin adăugare de acid acetic. Soluţia astfel obţinută dă pe hîrtie de filtru reacţii de culoare cu anumiţi reactivi, după cum urmează:

a) în prezenţa izomerului *orto*, o culoare oranj pînă la brun-roşiatică, sub acţiunea unei picături dintr-o soluţie apoasă ce conţine 47 mg $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$/ml;

b) în prezenţa izomerului *para*, o culoare albastră pînă la violetă, sub acţiunea unei picături dintr-o soluţie apoasă ce conţine 30 mg $NaNO_2$/ml;

c) în prezenţa izomerului *meta*, o culoare roşie intensă, sub acţiunea unei picături dintr-o soluţie apoasă ce conţine 0,1 mg $KMnO_4$/ml (în acest caz se lucrează pe o placă de porţelan cu mici adînciturі în care se efectuează testul).

Sensibilitatea probelor la testele sus-menţionate apare atunci cînd izomerul ce dă culoarea se află într-un raport de minimum 1/400 faţă de unul din ceilalţi izomeri.

Determinarea cantitativă a 1,2-fenilendiaminei, ca produs secundar în amestec cu 1,3-fenilendiamina (produs principal)

O probă de circa 3—4 g produs tehnic, cîntărită exact (m), se dizolvă în 10—15 ml soluţie CH_3COOH 80%, apoi soluţia obţinută se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 250 ml, care se completează cu apă pînă la semn. Se iau 25 ml din soluţia astfel preparată, se amestecă cu 128,5 g (100 ml) soluţie $NaHSO_3$ 30%, 5 ml soluţie CH_3COOH 20% şi 200 ml apă, apoi se încălzeşte amestecul la fierbere, după care se adaugă repede 50 ml soluţie de combinaţie bisulfitică a 9,10-fenantrenchinonei (*) şi se lasă în repaus 12 h, avînd loc precipitarea produsului de condensare al acesteia cu 1,2-fenilendiamina. Se filtrează suspensia rezultată pe un filtru mic cu placă poroasă (pîlnie cu frită, uscată în prealabil la 100° pînă la greutate constantă), după care se usucă precipitatul la 110° pînă la greutate constantă şi se cîntăreşte, calculîndu-se prin diferenţă masa precipitatului uscat (m').

Conținutul procentual ($\%C_{1,2-fd}$) de 1,2-fenilendiamină pură (M = = 108,14) în proba analizată se calculează cu relația :

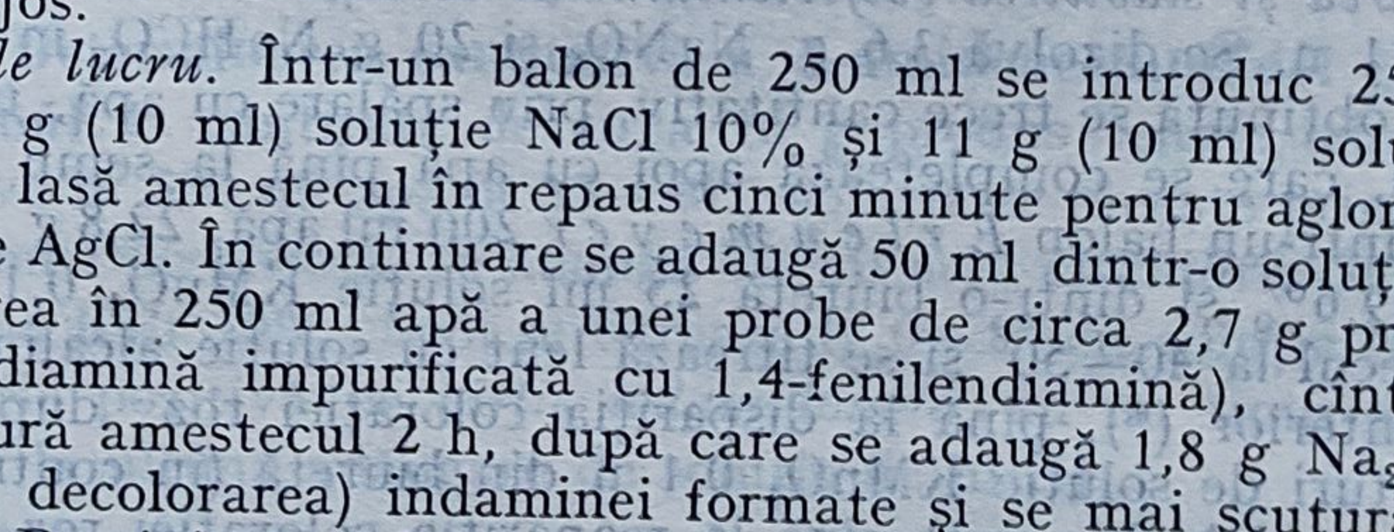
$$\%C_{1,2-fd} = \frac{108,14}{280,33} \cdot \frac{m'}{m} \cdot \frac{250}{25} \cdot 100 ,$$

în care m este masa [g] probei luate pentru analiză ; m' — masa [g] produsului precipitat ; 280,33 — masa moleculară a produsului de condensare dintre 9,10-fenantrenchinonă și 1,2-fenilendiamină.

Prepararea soluției combinației bisulfitice a 9,10-fenantrenchinonei (*). O probă de circa 5 g de 9,10-fenantrenchinonă, bine mojarată, se introduce lent într-o soluție caldă (60°) obținută prin dizolvarea a 6 g $NaHSO_3$ în 20 ml apă, se agită pentru formarea combinației bisulfitice solubile, apoi se diluează cu apă pînă la volumul de 1000 ml și se filtrează, iar soluția filtrată se utilizează pentru dozarea 1,2-fenilendiaminei din proba analizată.

Determinarea cantitatlvă a 1,4-fenilendiaminei, ca produs secundar în amestec cu 1,3-fenilendiamina (produs principal)

Metoda dă rezultate satisfăcătoare în cazul amestecurilor cu un conținut de maximum 5% izomer *para*, sub acțiunea oxidantă a clorurii de argint avînd loc formarea unei indamine conform următoarei ecuații globale :



Argintul separat se transformă în azotat de argint prin tratare cu soluție de acid azotic, apoi se dozează după *metoda V o l h a r d* , așa cum se descrie mai jos.

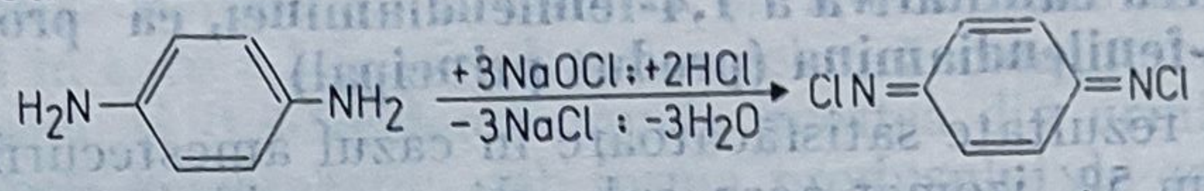
Modul de lucru. Într-un balon de 250 ml se introduc 25 ml soluție $AgNO_3$, 10,7 g (10 ml) soluție NaCl 10% și 11 g (10 ml) soluție Na_2CO_3 10%, apoi se lasă amestecul în repaus cinci minute pentru aglomerarea precipitatului de AgCl. În continuare se adaugă 50 ml dintr-o soluție preparată prin dizolvarea în 250 ml apă a unei probe de circa 2,7 g produs tehnic (*meta*-fenilendiamină impurificată cu 1,4-fenilendiamină), cîntărită exact (m_2), se scutură amestecul 2 h, după care se adaugă 1,8 g Na_2SO_3 pentru reducerea (și decolorarea) indaminei formate și se mai scutură amestecul încă 10 min. Precipitatul obținut se trece cantitativ pe un filtru de hîrtie cu pori foarte mici, se spală cu apă, apoi se adaugă 60 ml soluție apoasă diluată de NH_3 ($\approx$5%) pentru dizolvarea excesului de clorură de argint care se află în amestec și din nou se spală cu apă. Precipitatul rămas pe hîrtia de filtru se trece împreună cu aceasta într-un balon *E r l e n m e y e r*, se adaugă 56 g (50 ml) soluție HNO_3 20% (fără Cl^-) și se încălzește la fierbere pentru transformarea argintului în azotat de argint. Soluția de azotat de argint se dozează apoi prin titrare cu soluție de NH_4SCN 0,1 n, în prezența a 2—3 ml de soluție 10% de alaun feric amoniacal (dă o colorație roșie cu NH_4SCN în exces).

Conținutul procentual ($\%C_{1,4-fd}$) de 1,4-fenilendiamină pură în proba analizată se calculează cu relația :

$$\%C_{1,4-fd} = \frac{0{,}0027035 \cdot V_2 \cdot f_2}{m_2} \cdot \frac{250}{50} \cdot 100 ,$$

în care m_2 este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,0027035 — masa [g] de 1,4-fenilendiamină pură ($M = 108{,}14$) echivalentă cu 1 ml soluție de NH_4SCN 0,1 n ($108{,}14/10000 \cdot 4 = 0{,}0027035$ g) ; V_2 — volumul [ml] soluție de NH_4SCN 0,1 n consumat ; f_2 — factorul de corecție al concentrației soluției de NH_4SCN.

2.6.6.3. Determinarea cantitativă a 1,4-fenilendiaminei (1,4-Diaminobenzen). Metoda de dozare a 1,4-fenilendiaminei se bazează pe proprietatea acesteia de a se oxida sub acțiunea hipocloritului de sodiu în prezență de acid clorhidric cu formare de N, N'-diclorchinondiimină :



Se lucrează cu hipoclorit de sodiu în exces, cantitatea suplimentară din acesta fiind titrată apoi cu soluție de nitrit de sodiu, a cărui concentrație se stabilește în prealabil cu soluție de permanganat de potasiu (de concentrație cunoscută) în prezență de acid sulfuric :

$$NaOCl + NaNO_2 \rightarrow NaCl + NaNO_3$$

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5NaNO_2 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + 3H_2O$$

Notă. Din ecuațiile prezentate se observă că 1 mol de 1,4-fenilendiamină este echivalent cu 3 moli de $NaNO_2$, iar o soluție de $KMnO_4$ de concentrație 1/50 moli/l este echivalentă cu o soluție de $NaNO_2$ 1/20 moli/l, ambele având aceeași normalitate (0,1 n).

Prepararea și stabilirea coeficientului de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$ 0,1 n. Se dizolvă 3,6 g $NaNO_2$ și 20 g $NaHCO_3$ în 250—300 ml apă, soluția obținută se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1 l, care se completează apoi cu apă pînă la semn (*). Separat se introduc într-un balon *Erlenmeyer* 200 ml apă, 22,8 g (20 ml) soluție H_2SO_4 19,6% și dintr-o biuretă 25 ml soluție $KMnO_4$ 0,1 n, se încălzește amestecul la 40—50° și se titrează lent cu soluție alcalină de $NaNO_2$ preparată anterior (*), pînă la dispariția colorației roz ; după aceasta se adaugă picături de soluție $KMnO_4$ 0,1 n din biuretă (în continuarea celor 25 ml consumați la început) pînă la reapariția colorației roz, cu un timp de menținere de 5 min de la ultima adăugare de soluție de permanganat. Coeficientul de corecție (f_{NaNO_2})al concentrației soluției de $NaNO_2$ 0,1 n se calculează cu relația :

$$f_{NaNO_2} = \frac{V_{KMnO_4}}{V_{NaNO_2}} \cdot f_{KMnO_4} ,$$

în care V_{KMnO_4} este volumul [ml] soluției de $KMnO_4$ 0,1 n consumat pentru oxidarea volumului V_{NaNO_2} [ml] de soluție $NaNO_2$ 0,1 n preparată ca mai sus ; f_{KMnO_4} — factorul de corecție al concentrației soluției de permanganat.

Dozarea 1,4-fenilendiaminei. O probă de circa 0,2 g produs tehnic cîntărită exact (m), se dizolvă în 100 ml apă acidulată cu 5 ml acid clorhidric 36%, amestecul rezultat se filtrează culegînd lichidul filtrat într-un balon cotat de 500 ml, se spală reziduul cu apă pe filtru pentru trecerea completă a ionilor Cl^- în filtrat, iar la filtratele unite în balonul cotat se adaugă apă pînă la semn. Se iau 25 ml din soluția astfel preparată și se adaugă la o soluție obținută prin amestecarea a 50 ml soluție NaOCl 0,15 n cu 11 g (10 ml) soluție Na_2CO_3 10% într-un balon *Erlenmeyer* prevăzut cu dop rodat, apoi se închide balonul, se agită cîteva minute, după care se lasă în repaus 20 de minute. În continuare se adaugă 5—6 g de acid boric și se titrează excesul de hipoclorit de sodiu cu soluție alcalină de $NaNO_2$ 0,1 n, a cărei preparare a fost descrisă anterior. Sfîrșitul titrării de determină cu *hîrtie iodamidonată*, care final nu trebuie să mai dea reacție pozitivă în contact cu o picătură din masa de reacție. În paralel se efectuează o *probă oarbă*, titrînd un amestec format din 50 ml soluție NaOCl 0,15 n, 10 ml soluție Na_2CO_3 10% și 5—6 g acid boric, cu același fel de soluție alcalină de $NaNO_2$ 0,1 n, pînă la reacție negativă pe *hîrtie iodamidonată*.

Conținutul procentual ($\%C_{1,4-fa}$) de 1, 4-fenilendiamină pură în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{1,4-fa} = \frac{0,0018023\,(V_1 - V_2)\cdot f_{NaNO_2}}{m}\cdot\frac{500}{25}\cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,0018023 — masa [g] de 1,4-fenilendiamină pură ($M = 108,14$) echivalentă cu 1 ml soluție $NaNO_2$ 0,1 n ($108,14/10000\cdot 6 = 0,0018023$ g); V_1 — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,1 n consumat la titrarea excesului de hipoclorit de sodiu de la proba analizată; V_2 — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,1 n consumat la titrarea hipocloritului de sodiu din *proba oarbă*; f_{NaNO_2} — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

2.6.6.4. Determinarea cantitativă a 4-aminoacetanilidei (N-Acetil-1,4-fenilendiamină). O cantitate de circa 15 g produs tehnic, cîntărită exact (m), se dizolvă în 500 ml apă la 35—40°, soluția se răcește prin introducere de bucățele mici de gheață, se adaugă 10 ml acid clorhidric 36% și 21,5 g (20 ml) soluție KBr 10%, apoi se titrează la 0—5° cu soluție $NaNO_2$ 0,1 n pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, cu un timp de menținere de 5 min de la ultima adăugare de soluție de nitrit.

Conținutul procentual ($\%C_{4-aa}$) de 4-aminoacetanilidă pură în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{4-aa} = \frac{0,015018\cdot V\cdot f}{m}\cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,015018 — masa [g] de 4-aminoacetanilidă pură echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,1 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,1 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

Dozarea unor cantități mici de 1, 4-fenilendiamină, ca produs secundar în amestec cu 4-aminoacetanilida (produs principal)

O cantitate de 20 g de 4-aminoacetanilidă tehnică, cîntărită exact, se agită 20 de minute cu 100 ml apă, apoi suspensia se filtrează. Se iau 10 ml din filtrat și se introduc într-o eprubetă, se adaugă 5 ml soluție apoasă saturată cu H_2S proaspăt preparată, 3 ml soluție HCl 1 n (3,6%) și zece picături de soluție $FeCl_3$ 10%, în prezența 1,4-fenilendiaminei apărînd o coloratie violetă. Comparînd intensitatea acestei colorații cu intensitatea coloratiei diverselor soluții etalon, preparate în prealabil în același mod pornindu-se de la diverse amestecuri de 4-aminoacetanilidă și 1,4-fenilendiamină (ambele pure) în proporții cunoscute, se poate aprecia cantitativ conținutul procentual de 1,4-fenilendiamină în produsul tehnic.

Această metodă este aplicabilă pentru dozarea unor cantități de 0,1—0,005% de 1,4-fenilendiamină ce însoțește 4-aminoacetanilida în produsul tehnic. În cazul unui conținut procentual mai mare de 1,4-fenilendiamină, trebuie redusă corespunzător cantitatea de produs tehnic care se ia pentru analiză.

2.6.6.5. Determinarea cantitativă a benzidinei. O probă de sulfat de benzidină tehnic, conținînd 2,5—3 g echivalent de benzidină (bază) pură cîntărită exact (m_1), se amestecă la 95—100° cu o soluție formată din 35,5 g (30 ml) acid clorhidric 36% și 100 ml apă, se adaugă 350—400 ml apă, apoi se titrează la 15—20° cu soluție de $NaNO_2$ 0,5 n, pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, cu un timp de menținere de zece minute de la ultima adăugare de soluție de nitrit.

Conținutul procentual ($\%C_b$) de benzidină [1] în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_b = \frac{0{,}04606 \cdot V_1 \cdot f_1}{m_1} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,04606 — masa [g] de benzidină ($M = 184{,}84$) echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,5 n; V_1 — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat; f_1 — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

În același mod se dozează *orto*-tolidina ($M = 212{,}30$) și *orto*-dianisidina ($M = 244{,}30$).

Dozarea impurităților diazotabile ce însoțesc sulfatul de benzidină în produsul tehnic

Sulfatul de benzidină ca produs tehnic poate conține drept impurități, în cazul în care nu a fost bine spălat în faza finală a procesului de fabricație, mici cantități de sulfat de difenilină (2,4'-diaminodifenil) și sulfat de anilină. Determinarea cantitativă a acestor impurități se face pe baza diferenței de solubilitate în apă pe care o au în comparație cu produsul principal: sulfatul de benzidină este greu solubil și insolubil în prezența ionilor sulfat, pe cînd sulfații celorlalte amine (difenilină și anilină) sînt mult mai solubili în apă. Ca atare, se amestecă turta de produs tehnic cu soluție de Na_2SO_4 pentru a insolubiliza sulfatul de benzidină, apoi se filtrează suspensia și se

[1] Include și impuritățile diazotabile (difenilina și anilina).

determină în filtrat conținutul celorlalte amine, existente ca sulfați, prin titrare cu soluție de nitrit de sodiu de concentrație cunoscută.

Modul de lucru. O probă de sulfat de benzidină tehnic, conținînd 13,33 g (m_2) benzidină (bază) ce include și impuritățile diazotabile, determinată prin titrare cu soluție de $NaNO_2$, se amestecă cu o soluție formată din 118 g (100 ml) acid clorhidric 36% și 500 ml apă, suspesia se încălzește la fierbere, apoi se adaugă treptat, sub agitare, 200 ml soluție de Na_2SO_4 (dintr-o soluție preparată prin dizolvarea a 100 g Na_2SO_4 în 1000 ml apă) amestecul se aduce din nou la fierbere, după care se răcește la 20° și se agită timp de 20 de minute. În continuare se filtrează sulfatul de benzidină și se prespală pe filtru cu 100 ml (în porții mici) din aceeași soluție de Na_2SO_4 preparată ca mai sus ; la filtrat se adaugă 21,5 g (20 ml) soluție KBr 10%, apoi se titrează la 20° cu soluție $NaNO_2$ 0,1 n, pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de cinci minute de la ultima adăugare de soluție de nitrit.

Conținutul procentual ($\%C_{id}$) de impurități diazotabile în proba analizată, exprimat convențional în benzidină pură ($M = 184,24$), se calculează cu relația :

$$\%C_{id} = \frac{0,009212\,(V_2 - 4)\cdot f_2 \cdot 1,07}{m_2}\cdot 100,$$

în care m_2 este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,009212 — masa [g] de benzidină ce exprimă impuritățile diazotabile, echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,1 n ; V_2 — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,1 n consumat ; 4 — factor de corecție pentru solubilitatea în apă a sulfatului de benzidină în condițiile de lucru sus-menționate ; f_2 — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$; 1,07 — factor de corecție pentru cantitățile de sulfat de difenilină și sulfat de anilină care au fost adsorbite de sulfatul de benzidină insolubil, separat prin filtrare.

Conținutul real ($\%C_{bp}$) de benzidină pură în produsul tehnic va fi :

$$\%C_{bp} = \%C_b - \%C_{id}$$

2.6.6.6. Determinarea cantitativă a acidului metanilic, precum și a acizilor ortanilic și sulfanilic existenți ca impurități în produsul tehnic. Metoda se bazează pe faptul că prin bromurare acidul ortanilic (acidul anilin-2-sulfonic) și acidul sulfanilic (acidul anilin-4-sulfonic) pierd grupa sulfonică, transformîndu-se ambii în 2, 4, 6-tribromanilină insolubilă, pe cînd acidul metanilic (acidul anilin-3-sulfonic) se transformă în acid 2, 4, 6-tribrommetanilic solubil în apă, care se poate izola prin filtrare, dozîndu-se apoi prin diazotare. Scăzînd valoarea găsită pentru conținutul procentual de acid metanilic din valoarea conținutului procentual total al celor trei acizi anilinsulfonici de la diazotarea împreună a acestora, se determină suma conținutului procentual de acid ortanilic și acid sulfanilic.

O cantitate de circa 17 g produs tehnic, cîntărită exact (m), se dizolvă în 500 ml apă, se adaugă soluție Na_2CO_3 10% pînă la $pH \approx 7,5$, apoi se completează cu apă pînă la semn într-un balon cotat de 1 l (V_0), preparîndu-se astfel soluția pentru analiză (*Soluția S*).

Un volum de 100 ml *solutie S* (V_a) se amestecă cu 110 ml soluție HCl 36% și 20 g KBr, se răcește la 12—15° (într-o baie cu apă și gheață) și se completează cu apă pînă la volumul de 500 ml. Se adaugă dintr-o biuretă 125 ml soluție bromură-bromat de potasiu 0,5 n, treptat, după fiecare zece minute cîte o porție și anume : cinci porții a cîte 20 ml fiecare și cinci porții a cîte 5 ml fiecare ; final, amestecul prezintă reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*. Se adaugă apoi soluție de acid fenol-4-sulfonic pînă la reacție negativă pe *hîrtie iodamidonată*, acesta transformîndu-se în 2, 4, 6-tribromfenol insolubil, cu dispariția bromului în exces. Amestecul rezultat se trece într-un balon cotat de 1 l și se completează cu apă pînă la semn. Se filtrează conținutul balonului (pîlnia de filtrare și vasul de trompă trebuie să fie uscate !), pentru separarea insolubilelor (2, 4, 6-tribromanilina și 2, 4, 6-tribromfenolul). Un volum de 500 ml din soluția filtrată se titrează la 10—12° cu soluție $NaNO_2$ 0,1 n, pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, cu un timp de menținere de zece a minute de la ultima adăugare de soluție de nitrit ; diazoderivatul format precipită.

Conținutul procentual ($\%C_m$) de acid metanilic pur în proba analizată se calculează cu relația :

$$\%C_m = \frac{0{,}01732 \cdot 2V_1 \cdot f}{m} \frac{V_b}{V_a} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,01732 — cantitatea [g] de acid metanilic pur echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,1 n ; V_1 — volumul ml soluției de $NaNO_2$ 0,1 n consumat ; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$; V_b — volumul [ml] balonului cotat (1000 ml) ; V_a — volumul [ml] de *soluție S* luat pentru analiză (100 ml).

În paralel se face dozarea împreună a celor trei acizi (metanilic + ortanilic + sulfanilic), luînd 100 ml *solutie S* (V_a) care se acidulează cu 25 ml soluție HCl 36%, se diluează cu 300 ml apă și apoi se diazotează cu soluție $NaNO_2$ 0,1 n pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, cu un timp de menținere de 1—2 min de la ultima adăugare de soluție de nitrit.

Conținutul procentual ($\%F_{m+o+s}$) împreună al celor trei acizi anilinsulfonici în proba analizată se calculează cu relația :

$$\%C_{m+o+s} = \frac{0{,}01732 \cdot V_2 \cdot f}{m} \cdot \frac{V_b}{V_a} \cdot 100,$$

în care 0,01732 — este masa [g] de acid anilinsulfonic echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,1 n, iar toți ceilalți factori au aceleași semnificații ca mai sus.

Conținutul procentual ($\%C_{o+s}$) împreună de acid ortanilic și acid sulfanilic în proba analizată va fi :

$$\%C_{o+s} = \%C_{m+o+s} - \%C_m$$

Determinarea cantitativă a acidului ortanilic (produs secundar) în amestec cu acidul metanilic (produs principal) și acidul sulfanilic (produs secundar)

Metoda constă în diazotarea amestecului celor trei acizi anilinsulfonici urmată de încălzire în mediu apos acid pentru transformare în acizii fenol-

sulfonici corespunzători, dintre care numai acidul fenol-2-sulfonic (provenit din acidul ortanilic) reacționează cu iodul și poate fi deci astfel dozat.

Un volum de 250 ml *soluție* $S(V_a)$ anterior preparată se amestecă cu 95 ml (112,3 g) soluție H_2SO_4 25% și se titrează cu soluție $NaNO_2$ 1 n, la 20—25°, pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, persistentă și după 15 minute de la ultima adăugare de soluție de nitrit (20 ml din soluția de nitrit se adaugă rapid, iar restul încet, cîte 1 ml). Se distruge apoi excesul de acid azotos prin adăugare de soluție de acid sulfamic 2,5%, pînă la reacție negativă de *hîrtia iodamidonată*. Soluția astfel obținută se încălzește la fierbere, pînă cînd nu mai are loc reacție cu formare de colorant a unei picături din amestec pusă pe hîrtie de filtru și atinsă cu o picătură de soluție alcalină de *acid H*, după care se adaugă treptat 62 g $Ba(OH)_2$ solid și se încălzește din nou (10 min la 80—90°); amestecul trebuie să prezinte încă reacție pozitivă față de *hîrtie roșu Congo*, restul de acid fiind neutralizat în continuare prin adăugare de $BaCO_3$. Amestecul se trece cantitativ prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 500 ml, se răcește la 20°, se completează cu apă pînă la semn (V'_b), se agită și se filtrează (pîlnia de filtrare și vasul de trompă trebuie să fie uscate!). Un volum de 50 ml (V'_a) din filtrat se amestecă cu 5 ml soluție NaOH 20%, se răcește la 5° (într-o baie cu apă și gheață), se adaugă 20 ml soluție de iod 0,1 n, se răcește din nou la 5°, se menține 10 min și se agită amestecul prin scuturare de cîteva ori. Se adaugă apoi 20 ml soluție H_2SO_4 20%, se titrează excesul de iod cu soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n pînă aproape de decolorare, după care se adaugă 2—3 ml soluție de amidon 0,5% și se continuă titrarea cu soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n pînă la completa decolorare a amestecului.

Conținutul procentual ($\%C_o$) de acid ortanilic în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_o = \frac{0{,}00866\ [(20 - 0{,}35)\ f_1 - V \cdot f_2]}{m} \cdot \frac{V_b}{V_a} \cdot \frac{V'_b}{V'_a} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,00866 — masa [g] de acid ortanilic echivalentă cu 1 ml soluție de iod 0,1 n; 20 — volumul [ml] soluției de iod 0,1 n adăugat; 0,35 — volumul [ml] soluției de iod 0,1 n consumat în condițiile analizei de mai sus de către acidul fenol-3-sulfonic și acidul fenol-4-sulfonic (factor de corecție); f_1 — factorul de corecție al concentrației soluției de iod; V — volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat de excesul de iod; f_2 — factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$; V_b — volumul [ml] balonului cotat conținînd *soluția S* pentru analiză (1000 ml); V_a — volumul [ml] de *soluție S* luat pentru analiză (250 ml); V'_b — volumul [ml] balonului cotat conținînd amestecul în care se află acizii fenolsulfonici pentru analiză (500 ml); V'_a — volumul [ml] de soluție conținînd acizii fenolsulfonici luat pentru analiză (50 ml).

Conținutul procentual ($\%C_s$) de acid sulfanilic în produsul tehnic analizat va fi:

$$\%C_s = \%C_{o+s} - \%C_o$$

2.6.6.7. **Determinarea cantitativă a acidului 1-naftilamino-6-sulfonic (acidul Clève 1,6) și a acidului 1-naftilamino-7-sulfonic (acidul Clève 1,7).** Produsul tehnic care conține în amestec *acid Clève 1,6* și *acid Clève*

1, 7 conține uneori și cantități mici de *acid Peri* (acid 1-naftilamino-8-sulfonic), precum și alți acizi naftilaminosulfonici.

În principiu se determină mai întîi conținutul global de acizi naftilaminosulfonici prin titrare cu soluție de nitrit de sodiu de concentrație cunoscută. Pentru determinarea conținutului de *acid Peri* se diazotează amestecul de acizi naftilaminosulfonici, apoi se hidrolizează prin încălzire la fierbere sărurile de diazoniu formate, cînd rezultă naftosultonă [1] insolubilă ce se separă cantitativ prin filtrare de ceilalți acizi naftolsulfonici solubili în apă. Pentru determinarea conținutului de *acid Clève 1, 6* se precipită sarea de bariu a derivatului său N-acetilat, se izolează prin filtrare, apoi se hidrolizează grupa acetilamino și se titrează prin diazotare produsul astfel separat. Pentru determinarea conținutului celorlalți acizi naftilaminosulfonici existenți în amestec, se salifiază cu clorură de sodiu soluția unei probe în apă, cînd precipită *acizii Clève 1, 6, Clève 1, 7* și *Peri* ca săruri de sodiu ce se separă prin filtrare, iar filtratul se titrează prin diazotare. Pe baza determinărilor arătate se calculează final, prin diferență și conținutul de *acid Clève 1, 7*.

Determinarea conținutului global de acizi naftilaminosulfonici

O cantitate de circa 6 g de produs pastă, cîntărită exact (m), se dizolvă în 200 ml apă cu adaos de 22 g (20 ml) soluție Na_2CO_3 10%, se completează volumul pînă la 600 ml cu apă, se adaugă 20 ml acid clorhidric 36% și se titrează la 20° cu soluție $NaNO_2$ 0,5 n pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de cinci minute de la ultima adăugare de soluție de nitrit.

Conținutul procentual global ($\%C_t$) de acizi naftilaminosulfonici ($M = 223{,}25$) existenți în proba analizată se calculează cu relația :

$$\%C_t = \frac{0{,}111625 \cdot V_1 \cdot f}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,111625 — masa [g] de acid naftilaminosulfonic ($M = 223{,}25$) echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,5 n ; V_1 — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat ; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

Determinarea conținutului de acid Peri

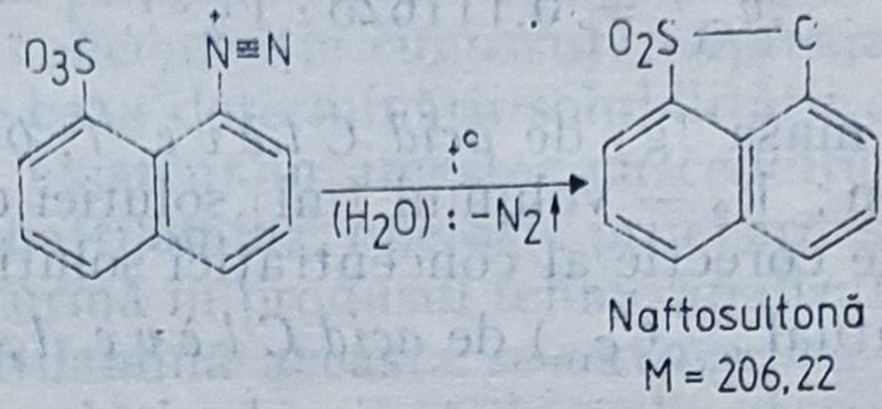
Se cîntărește o cantitate de pastă (m_1) care să conțină 22,325 g (0,1 mol) acizi naftilaminosulfonici, pe baza concentrației stabilite anterior ($m_p = 22{,}325 \cdot 100/\%C_t$ g pastă) și se dizolvă în 350—400 ml apă la 60°, prin adăugare de soluție NH_3 25% pînă la reacție slab pozitivă pe *hîrtie galben briliant*. Soluția obținută se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 500 ml, care se completează apoi cu apă pînă la semn. Se iau 100 ml din soluția astfel preparată (*), se adaugă 700 ml apă și 30 ml acid clorhidric 36% și se titrează la 15—20° cu soluție $NaNO_2$ 0,5 n pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, cu un timp de aștepcontitare de cinci minute de la ultima adăugare de soluție de nitrit. În continuare se încălzește amestecul la fierbere [2], sub agitare, unde se menține

---

1) Anhidrida internă a acidului 1-naftol-8-sulfonic.

2) Atenție, masa spumează!

zece minute pentru formarea acizilor naftolsulfonici solubili, izomerul 1,8 transformîndu-se în naftosultonă insolubilă în mediul apos acid în care a rezultat.



Naftosultonă
M = 206,22

După răcire, la 20°, se filtrează amestecul pe un creuzet cu frită (*G o o c h* nr. 3), se spală precipitatul de trei ori cu cîte cinci picături de soluție HCl 5% ($d = 1{,}024$), se usucă la 80—90° pînă la greutate constantă și se cîntărește; cunoscînd tara creuzetului filtrant se calculează prin diferență cantitatea de naftosultonă (m_n). Cantitatea de acid Peri (m_P) existentă în m_p [g] pastă luată pentru analiză este următoarea:

$$m_P = 5 \cdot m_n \cdot \frac{223{,}25}{206{,}22} = 5{,}413\ m_n,$$

iar conținutul procentual ($\%C_P$) de acid Peri. existent în proba anlizată, va fi:

$$\%C_P = 5{,}413\ m_n \cdot \frac{\%C_t}{22{,}325 \cdot 100} \cdot 100 = 0{,}242\ m_n \cdot \%C_t.$$

Determinarea conținutului de acid Clève 1, 6

Se iau 100 ml din soluția preparată mai sus (*) și la 50—60° se tratează cu 7 ml anhidridă acetică într-un balon prevăzut cu refrigerent cu reflux, se agită pînă la dizolvare completă, apoi se încălzește la reflux timp de 1—2 min, după care se mai adaugă 50 ml apă și se încălzește din nou la reflux amestecul, cinci minute, pentru hidroliza excesului de anhidridă acetică. Se demontează refrigerentul ascendent, se adaugă 50 ml dintr-o soluție de $BaCl_2$ (ce conține 80 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ la litru de soluție), apoi 70 g NaCl (pură), se agită amestecul 20 de minute la 90—95° pentru dizolvarea clorurii de sodiu, după care se răcește la 20° într-o baie cu gheață. În continuare masa se agită 7 h la 20 ± 1°, într-un termostat, avînd loc precipitarea sării de bariu a *acidului N-acetil C l è v e 1, 6*. Suspensia rezultată se trece cantitativ [1] pe un filtru *B u c h n e r* cu diametrul $D = 50$ mm, prevăzut cu hîrtie de filtru cu pori foarte mici, se tasează precipitatul pe filtru și se spală de trei ori cu cîte 5 ml soluție saturată de NaCl (26%). Se trece apoi cantitativ precipitatul, prin spălare cu apă fierbinte, într-un balon de circa 700 ml, care se completează pînă la volumul de 300 ml, se adaugă 50 ml acid clorhidric 36% și se încălzește amestecul 20 de minute la fierbere. Soluția rezultată se trece cantitativ într-un pahar, se adaugă soluție NH_3 25% pînă la reacție slab pozitivă pe *hîrtie galben briliant*, se răcește la 20°, se acidulează din nou cu 20 ml acid clorhidric 36% și se titrează la 15—20° cu soluție $NaNO_2$ 0,5 n (indicator *hîrtie iodamidonată*,

[1] Resturile de precipitat rămase pe pereții balonului se trec pe filtru cu ajutorul lichidului filtrat.

timp de menținere 3 min). Cantitatea de *acid C l è v e 1, 6* ($m_{C_{1,6}}$) existentă în cele m_p [g] pastă luată pentru analiză (v. mai sus) este următoarea:

$$m_{C_{1,6}} = 0{,}111625 \cdot V_2 \cdot f,$$

în care 0,111625 este masa [g] de *acid C l è v e 1, 6* echivaientă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,5 n; V_2 — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

Conținutul procentual ($_0\%C_{C_{1,6}}$) de *acid C l è v e 1, 6*, existent în proba analizată, va fi:

$$\%C_{C_{1,6}} = 0{,}111625 \cdot V_2 \cdot f \cdot \frac{\%C_t}{22{,}325 \cdot 100} \cdot 100 = 0{,}005\ V_2 \cdot f \cdot \%C_t$$

Determinarea conținutului celorlalți acizi naftilaminosulfonici existenți în amestec, în afară de acizii Clève (1, 6 și 1, 7) și Peri

Se iau 100 ml din soluția mai sus preparată (*), se adaugă 35 g NaCl (pură) și se amestecă 2 h la 20°; precipită sărurile de sodiu ale *acizilor C l è v e* (*1, 6* și *1, 7*) și *Peri*, care se filtrează pe un filtru *B u c h n e r* cu diametrul $D = 50$ mm, trecînd toate resturile de precipitat pe filtru cu ajutorul lichidului filtrat. Se tasează precipitatul, se spală de două ori pe filtru cu cîte 10 ml soluție saturată de NaCl (26%), iar filtratele unite se diluează cu apă pînă la volumul de 300 ml, se adaugă 10 ml acid clorhidric 36% și se titrează la 15—20° cu soluție $NaNO_2$ 0,5 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, timp de menținere 3 min). Cantitatea diferiților alți acizi naftilaminosulfonici (m_{ans}), existenți în cele m_p [g] pastă luată pentru analiză (v. mai sus) este următoarea:

$$m_{ans} = 0{,}111625 \cdot V_3 \cdot f,$$

în care 0,111625 este masa [g] diferiților acizi naftilaminosulfonici (în afară de *acizii C l è v e 1, 6, C l è v e 1, 7* și *Peri*) echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,5 n; V_3 — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

Conținutul procentual ($\%C_{ans}$) al diferiților acizi naftilaminosulfonici (în afară de *acizii C l è v e 1, 6, C l è v e 1, 7* și *Peri*) existenți în proba analizată va fi:

$$\%C_{ans} = 0{,}111625 \cdot V_3 \cdot f \frac{\%C_t}{22{,}325 \cdot 100} \cdot 100 = 0{,}005\ V \cdot f \cdot \%C_t$$

Conținutul procentual ($\%C_{C_{1,7}}$) de *acid C l è v e 1, 7* pur în produsul tehnic analizat va fi deci următorul:

$$\%C_{C_{1,7}} = \%C_t - (\%C_P + \%C_{C_{1,6}} + \%C_{ans})$$

2.6.6.8. Determinarea cantitativă a acidului 2-naftilamino-1-sulfonic (Acidul amino-T o b i a s)

Produsul tehnic poate conține ca impurități 2-naftilamină (maximum admis este de 1% molar față de conținutul total de amină), diferiți acizi naftilaminosulfonici (acid 2-naftilamino-8-sulfonic, acid 2-naftilamino-6-sulfonic) și eventual acid 2-naftol-1-sulfonic.

Se determină întîi conținutul global de amine diazotabile (2-naftilamină + acizii naftilaminosulfonici, în care este inclus și acidul *amino-Tobias* — produsul principal) prin titrare (diazotare) indirectă cu soluție de nitrit de sodiu de concentrație cunoscută. Aprecierea calității (purității) produsului se face pe baza determinării solubilității diazoderivatului acidului *amino-Tobias*, existent în amestec cu ceilalți acizi naftilaminosulfonici secundari și cu 2-naftilamina, operație prin care se stabilește conținutul molar al acestora din urmă în produsul tehnic analizat. Pentru determinarea conținutului de 2-naftilamină aceasta se extrage cu eter și ulterior se dozează prin titrare cu soluție de nitrit de sodiu de concentrație cunoscută. Pe baza determinărilor efectuate se calculează final, prin diferență, conținutul de acid *amino-Tobias* pur existent în produsul tehnic. Impuritățile ce însoțesc acidul *amino-Tobias* pot fi decelate cromatografic.

Determinarea conținutului global de amine diazotabile

O cantitate de circa 22,3 g produs tehnic, cîntărită exact (m), se dizolvă în 500 ml apă cu adăugare de solusie Na_2CO_3 10% pînă la $pH \approx 7,5$ (control cu *hîrtie galben briliant*), soluția obținută se transferă cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1 l, care se completează apoi cu apă pînă la semn. Se iau 100 ml din soluția astfel preparată și la 10° se adaugă aproximativ 95% (V' [ml]) din cantitatea de soluție de $NaNO_2$ 1 n apreciată ca fiind necesară pentru titrare, se acidulează amestecul cu 10 ml acid clorhidric 36%, după care se continuă titrarea cu soluție de $NaNO_2$ 1 n pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 1 min de la ultima adăugare de soluție de nitrit (tot timpul temperatura masei de reacție trebuie să fie de circa 10°). Această primă titrare a fost o probă prealabilă. La cea de a doua probă se lucrează în mod asemănător ca la prima probă, cu deosebirea că la cei 100 ml de soluție luați pentru analiză se adaugă cu 3 ml mai puțin soluție de $NaNO_2$ 1 n ($V' - 3 = V$ [ml]), după care amessecul se acidulează cu 10 ml acid clorhidric 36% și se titrează cu soluție $NaNO_2$ 1 n pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de un minut.

Conținutul procentual ($\%C_{aa}$) de amine diazotabile (acid *amino-Tobias*, alți acizi naftilaminosulfonici și 2-naftilamină) în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{aa} = \frac{0,22325 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{1000}{100} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,22325 — masa [g] de amine diazotabile, exprimate ca acid *amino-Tobias* ($M = 223,25$), echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 1 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 1 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

Determinarea conținutului de acizi naftilaminosulfonici secundari + + 2-naftilamină

O cantitate de probă de produs tehnic, cîntărită exact, echivaleantă cu 4,465 g (0,02 moli) produs 100% (exprimat ca acid *amino-Tobias* pur), calculată după determinarea concentrației prin diazotare (v. determinarea anterioară), se pastifică cu 200 ml apă, apoi se adaugă pentru dizolvare 6,7g (5 ml) soluție NaOH 30%. La soluția astfel obținută se adaugă dintr-o biuretă 20,2 ml soluție $NaNO_2$ 1 n, apoi amestecul rezultat se scurge

încet, la 15°, sub agitare energică, într-un amestec format din 50 ml acid clorhidric 36% și 50 g gheață. În momentul în care apare doar o reacție slab pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, semn că toate aminele s-au diazotat, se transferă cantitativ amestecul, prin spălare cu apă, într-un balon *Erlenmeyer* de 600 ml ce are marcat cu un semn volumul de 500 ml, se completează cu apă rece pînă la acest semn, se introduce balonul într-o baie cu apă și gheață și se agită 0,5 h, apoi se filtrează și 200 ml luați din filtrat (*) se cuplează imediat cu 2-naftol după cum urmează. Într-un pahar de 2 l se introduc 20 ml soluție 0,05 n de 2-naftolat de sodiu, cu factor de corecție cunoscut, se diluează cu 200 ml apă,se adaugă 40 g Na_2CO_3 (pură), cîteva bucățele de gheață, apoi se introduc încet, sub agitare, cei 200 ml luați din soluția filtrată de diazoderivat de mai sus (*), cu ajutorul unei pîlnii de picurare. Cuplarea are loc rapid și la sfîrșitul adăugării soluției de diazoderivat se verifică ca în aureola unei probe de control pe hîrtie de filtru să nu apară o colorație la atingere cu soluție indicatoare (alcalină) de *acid H.* În continuare se cuplează excesul de 2-naftolat de sodiu cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei. Separat se titrează 20 ml de soluție 0,05 n de 2-naftolat de sodiu cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei.

Dacă 20 ml soluție 0,05 n de 2-naftolat de sodiu consumă V_1 ml soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei, iar la titrarea excesului de 2-naftolat de sodiu se consumă V_2 ml soluție de sare de diazoniu a 4-toluidinei și cunoscînd că solubilitatea sării de diazoniu a acidului *amino-T obias* pur în 200 ml soluție, la 20°, echivalează cu 0,27 ml soluție de sare de diazoniu a 4-toluidinei, atunci conținutul procentual molar ($\%C_{ans+2-na}$) de acizi naftilaminoslufonici secundari + 2-naftilamină în proba analizată va fi :

$$\%C_{ans+2-na} = \frac{V_1 - V_2 - 0{,}27}{200} \cdot \frac{500}{200} \cdot 100 = 1{,}25\,(V_1 - V_2 - 0{,}27)$$

Determinarea conținutului de 2-naftilamină, ca impuritate

O cantitate de probă de produs tehnic cîntărită exact, echivalentă cu 4,465 g (0,02 mol) produs tehnic 100% (calculat ca acid *amino-T obias* pur, cu M = 223.25), calculată după determinarea concentrației prin diazotare (v. determinarea de mai sus), se dizolvă în 200 ml apă prin adăugare de soluție NaOH 30% pînă la $pH \approx 7{,}5$. Soluția astfel obținută se supune de cîteva ori extracției cu eter, extractele eterice unite se spală cu soluție NaOH 1—2% și se separă de aceasta, apoi se tratează extractele eterice cu soluție HCl 2% pentru formarea clorhidratului de 2-naftilamină ce rămîne dizolvat în stratul apos și care ulterior se separă de stratul eteric. Soluția apoasă acidă de clorhidrat 2-naftilamină se titrează prin diazotare cu soluție de $NaNO_2$ 0,1 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu un timp de menținere de un minut).

Conținutul procentual molar ($\%C_{2-na}$) de 2-naftailamină, ca impuritate în proba analizată, se calculează cu relația

$$\%C_{2-na} = \frac{\frac{0{,}014319}{143{,}19} \cdot V'' \cdot f''}{\frac{4{,}465}{223{,}25}} \cdot 100 = 0{,}5\ V'' \cdot f''.$$

în care 0,014319 este masa [g] de 2-naftilamină pură (M = 143,19) echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,1 n ; V'' — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,1 n consumat ; f'' — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

Conținutul procentual ($\%C_{aaT}$) de acid *amino-T o b i a s* pur în produsul tehnic analizat va fi deci următorul :

$$\%C_{aaT} = \%C_{aa} - \%C_{ans+2-na}$$

Decelarea cromatografică a acidului amino-Tobias și a impurităților ce îl însoțesc în produsul tehnic

Cromatografierea se efectuează pe hîrtie *W h a t m a n* nr. 4, în sistem descendent, hîrtia cromatografică fiind impregnată cu soluție de $NaHCO_3$ 5%, apoi stoarsă (între două baghete) și uscată la aer ; eluentul se prepară prin amestecare de n-propanol cu soluție de $NaHCO_3$ 5%, în raportul volumetric de 2 : 1, urmată de filtrarea bicarbonatului de sodiu precipitat. Distanța de eluare trebuie să fie de minimum 25 cm, iar detectarea petelor se face la lumină ultravioletă (produsele eluate fiind fluorescente) sau prin stropire prin pulverizare cu soluție de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei [1], care formează anumite colorații prin cuplare cu produsele eluate. Caracteristicele produselor cromatografiate pot fi urmărite în tabelul 2.5.

Tabelul 2.5

Caracteristicile cromatografice ale acidului 2-naftilamino-1-sulfonic și ale impurităților care îl însoțesc în produsul tehnic

Compusul	R_f	Fluorescență în UV după tratare cu vapori de NH_3	Coloratia petelor după cuplare cu soluție de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei
Acid 2-naftilamino-1-sulfonic (*Acid amino-Tobias*)	0,85	Roșie-violacee	Roșie-violacee
Acid 2-naftilamino-8--sulfonic	0,81	Albastră-deschisă	Galbenă (diazoaminoderivat)
Acid 2-naftilamino - 6-sulfonic (*Acid Brönner*)	0,75	Roșie-violacee	Violetă-roșiatică
Acid 2-naftol-1-sulfonic (*Acid hidroxi-Tobias*)	0,94	Violetă închisă (slabă)	Roșie-portocalie (slabă)
2-Naftilamină	0,97	—	Violetă

2.6.6.9. **Determinarea cantitativă a acidului 2-naftilamino-5,7-disulfonic (Acidul a m i n o-I)**. Produsul tehnic conține ca impurități acid 2-naftilamino-5-sulfonic (*acid D a h l*), acid 2-naftilamino-6,8-disulfonic (*acid*

[1] Prepararea soluției de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei pentru stropit prin pulverizare cromatograma se face astfel: se tratează 10 ml soluție 0,1 n de clorhidrat de 4-nitroanilină, avînd exces de HCl, cu 10 ml soluție de $NaNO_2$ 0,1 n, la 0°, apoi se adaugă 24 ml soluție CH_3COONa 2 n și se completează cu apă rece pînă la volumul de 100 ml.

amino G) și acid 2-naftilamino-3, 6, 8-trisulfonic (*acid amino RR*), iar analiza cuprinde mai multe determinări.

Mai întîi se determină conținutul global de acizi naftilaminosulfonici (*acidul amino I* și ceilalți acizi secundari enumerați) prin titrare cu soluție de nitrit de sodiu de concentrație cunoscută. Se determină apoi prin iodurare sau prin cuplare conținutul, împreună, de *acid amino I* și *acid D a h l*. *Acidul D a h l* este prezent în cantități foarte mici, care de obicei se apreciază cromatografic, ceea ce permite să se evalueze conținutul de *acid amino I* pur în produsul tehnic analizat.

Spre deosebire de *acidul amino I* și *acidul D a h l*, ceilalți acizi naftilaminosulfonici nu reacționează cu iodul, iar la cuplare cu sare de diazoniu a 4-nitroanilinei *acidul amino I* și *acidul D a h l* formează coloranți roșii, pe cînd *acidul amino G* formează un diazoaminoderivat galben.

Acidul D a h l se poate determina cantitativ transformîndu-l prin desulfonare cu amalgam de sodiu (electrolitic) în 2-naftilamină, care se separă prin filtrare și apoi se dozează prin diazotare cu soluție de nitrit de sodiu de concentrație cunoscută (v. analiza 2.6.6.8, p. 126).

Aprecierea calității (purității) produsului tehnic se face pe baza determinării *solubilității* sării disodice a *acidului amino I* în soluție saturată de NaCl. Un produs tehnic de bună calitate trebuie să conțină 98,5—99% (procente molare) *acid amino I* față de conținutul global de acizi naftilaminosulfonici stabilit prin diazotare.

Analiza de față nu descrie și determinarea cantitativă a *acidului amino RR*.

Determinarea conținutului global de acizi naftilaminosulfonici

O cantitate de 30,3 g produs tehnic, cîntărită exact, se dizolvă în 500 ml apă cu adăugare de soluție NaOH 30% pînă la $pH \approx 7,5$ (control cu *hîrtie galben briliant*), soluția obținută se transferă cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1 l, care se completează apoi cu apă pînă la semn. Se iau 500 ml din soluția astfel preparată, se acidulează cu 51,5 g (43,5 ml) acid clorhidric 36% și se titrează la 10° cu o soluție de $NaNO_2$ 1 n pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 1 min de la ultima adăugare de soluție de nitrit. Dacă s-au consumat V_1 ml soluție de $NaNO_2$ 1 n, conținutul procentual ($\%C_{ans}$) de acizi naftilaminsulfonici în proba analizată, exprimat în *acid amino I* pur ($M = 303,31$), va fi:

$$\%C_{ans} = 2V_1$$

Determinarea conținutului de acid amino I pur

a) *Determinarea conținutului global de acid amino I și acid D a h l.* Pentru aceasta se efectuează în prealabil o a doua titrare prin diazotare. Astfel, o cantitate de probă de produs tehnic, cîntărită exact, echivalentă cu 30,331 g (0,1 mol) *acid amino I* 100%, calculată după determinarea concentrației prin diazotare (v. determinarea de mai sus), se dizolvă în 500 ml apă caldă, se adaugă 1—2 ml soluție H_2SO_4 1 n, apoi se încălzește la fierbere amestecul pentru eliminarea de SO_2 provenit din unele resturi de sulfit existente în produsul tehnic, după care se neutralizează cu soluție de NaOH 4% în prezență de *fenolftaleină*, se mai adaugă 3 ml soluție NaOH 4%, se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 2 l, se completează cu apă pînă la semn și se filtrează pentru separare de impurități insolubile. Se iau 500 ml din soluția filtrată (*), se acidulează cu 26 g

(22 ml) acid clorhidric 36% și se titrează la 10° cu soluție $NaNO_2$ 0,5 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 1 min). Se consumă V_2 [ml] soluție de $NaNO_2$ 0,5 n.

a_1) *Metoda prin iodurare* Se iau 50 ml din soluția filtrată (*) și se introduc într-un balon *Erlenmeyer* de 250 ml cu dop rodat, se adaugă 2,6 ml soluție H_2SO_4 1 n și exact 70 ml soluție de iod 0,1 n. După adăugarea a 10 ml dintr-o soluție preparată prin dizolvarea a 100 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ în 100 ml apă se închide balonul cu dopul rodat, se scutură energic cîteva minute și se lasă în repaus 12 h, după care se adaugă 10 ml CH_3COOH (pur) și se titrează repede excesul de iod cu soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n; spre sfîrșitul titrării se adaugă 2—3 ml soluție de amidon 0,5%, iar titrarea se consideră terminată în momentul dispariției colorației albastre a soluției. Dacă s-au consumat V_3 [ml] soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n, atunci conținutul procentual molar ($\%C_{aaI+aD}$) de *acid amino I* și *acid D a h l* în proba analizată va fi:

$$\%C_{aaI+aD} = \frac{70 - V_3}{V_2} \cdot 100,$$

a_2) *Metoda prin cuplare.* Se iau 100 ml din soluția filtrată (*), se acidulează cu o cantitate mică de CH_3COOH, se adaugă 25 ml soluție de CH_3COONa 1 n, se diluează cu apă pînă la volumul de 300 ml și se titrează prin cuplare la 20° cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei, pînă ce în aureola probei de control pe hîrtie de filtru nu mai apare o colorație roșie la atingere cu soluție indicatoare de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei 0,02 n (dacă soluția indicatoare se adaugă mai spre centrul probei pe hîrtia de filtru, atunci apare o colorație galbenă datorită formării de diazoaminoderivat prin cuplare cu *acidul amino G*). Dacă s-au consumat V_4 ml soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei, atunci conținutul procentual molar ($\%C_{aaI+aD}$) de *acid amino I + acid D a h l* în proba analizată va fi:

$$\%C_{aaI+aD} = \frac{V_4}{V_2} \cdot 100$$

b) *Determinarea continutului de acid D a h l.* Conținutul procentual de *acid D a h l* (existent în cantități foarte mici în produs) se poate aprecia prin cromatografiere pe hîrtie *Whatman* nr. 4, în sistem descendent, hîrtia cromatografică fiind impregnată cu soluție de $NaHCO_3$ 5%, apoi stoarsă (între două baghete) și uscată la aer; eluentul se prepară prin amestecare de n-propanol cu soluție de $NaHCO_3$ 5%, în raportul volumetric de 2 : 1, urmată de filtrarea bicarbonatului de sodiu precipitat. Distanța de eluare trebuie să fie de minimum 25 cm, iar detectarea petelor se face la lumină ultravioletă (produsele eluate fiind fluorescente) sau prin stropire cu soluție de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei, care formează anumite colorații prin cuplare cu produsele eluate. Caracteristicile produselor cromatografiate pot fi urmărite în tabelul 2.6.

Modul de lucru. Se prepară o soluție de *acid amino I* tehnic într-un amestec de piridină : apă = 1 : 1 (în volume), de concentrație 5% în substanță pură calculată după determinarea concentrației prin diazotare ($\%C_{aas}$, v.

mai sus) și se pun pe hîrtia cromatografică 0,005 ml din soluția astfel preparată. În paralel se pun pe aceeași hîrtie cromatografică (la linia de start), tot cîte 0,005 ml, soluții etalon preparate din *acid D a h l* pur în același solvent (piridină : apă = 1 : 1), avînd concentrații de 0,25%, 0,1% și 0,05% (corespund unui conținut de 5% , 2% și respectiv 1% *acid D a h l* în produsul tehnic). Se usucă la aer petele aplicate pe hîrtia cromatografică și se eluează timp de 12 h în modul descris mai sus, apoi se usucă cromatograma la aer și se privește la lumină ultravioletă, după care se stropește prin pulveri-

Tabelul 2.6

Caracteristicile cromatografice ale acidului 2-naftilamino-5, 7-disulfonic și ale impurităților ce îl însoțesc în produsul tehnic

Compusul	R_f	Fluorescență în UV după tratare cu vapori de NH_3	Coloratia petelor după cuplare cu soluție de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei
Acid 2-naftilamino-5,7-disulfonic (*acid amino I*)	0,18	Albastră-verzuie (deschisă)	Roșie-violacee
Acid 2-naftilamino-6,8-disulfonic (*Acid amino G*)	0,21	Albastră deschisă	Galbenă-portocalie (diazoaminoderivat)
Acid 2-naftilamino-5-sulfonic (*acid Dahl*)	0,71	Albastră	Violet-roșiatică

zare cu soluție de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei (Pentru prepararea acesteia vezi (p. 25). Se compară dimensiunea și intensitatea petei de *acid D a h l* din proba de *acid amino I* tehnic cu dimensiunile și intensitățile petelor de *acid D a h l* din probele de soluții etalon preparate și se apreciază astfel conținutul procentual aproximativ ($\%C_{aD}$) de *acid D a h l* în produsul tehnic analizat.

Prin diferență se poate evalua conținutul procentual ($\%C_{aaI}$) de *acid amino I* pur în produsul tehnic analizat :

$$\%C_{aaI} = \%C_{aaI+aD} - \%C_{aD}$$

Un produs tehnic de bună calitate trebuie să conțină 98,5—99% (procente molare) *acid amino I* pur față de conținutul global de acizi naftilaminosulfonici ($\%C_{ans}$) stabilit prin diazotare.

Determinarea solubilității acidului amino I (sare disodică), criteriu a calității (purității) produsului tehnic

O cantitate de probă de produs tehnic cîntărită exact, echivalentă cu 30,331 g (0,1 mol) *acid amino I* 100%, calculată după determinarea concentrației prin diazotare ($\%C_{ans}$, v. mai sus), se dizolvă în 600 ml apă cu adăugare de soluție de Na_2CO_3 10% pînă la pH ≈ 7,5, după care se acidulează cu soluție concentrată de HCl pînă la pH ≈ 3. Se adaugă apoi treptat, la 95°, $CaCO_3$ pînă încetează efervescența, se filtrează la cald (80°) $CaSO_4$ format și excesul de $CaCO_3$, se spală precipitatul pe filtru cu 400 ml apă fierbinte (în porții), iar filtratele unite se încălzesc la fierbere și se

tratează cu 27,5 g (25 ml) soluție $BaCl_2$ 10%. Se controlează prin filtrarea unei mici probe și tratarea filtratului cu soluție de $BaCl_2$ dacă au fost precipitați complet ionii SO_4^{2-} și dacă este necesar se mai adaugă soluție de $BaCl_2$ la amestec. În continuare se filtrează la cald suspensia rezultată, iar precipitatul se spală pe filtru cu apă fierbinte. Filtratul și apele de spălare se încălzesc la 80—90°, se tratează cu 33 g (30 ml) soluție Na_2CO_3 10% și se concentrează prin evaporare pînă la volumul de 400 ml. Se adaugă apoi cu atenție soluție de HCl pînă la $pH = 7$ și se trece cantitativ amestecul, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 500 ml, care se completează cu apă pînă la semn (*Solutia S*).

Pentru *determinarea conținutului de NaCl* al soluției astfel preparate se iau 25 ml din aceasta (*Solutie S*) și se introduc într-un balon cotat de 500 ml, se adaugă 200 ml apă și 22,4 (20 ml) soluție HNO_3 20%, apoi se tratează cu soluție de $AgNO_3$ 0,1 n în exces, exact măsurată (V' ml), după care se completează balonul cu apă pînă la semn. În continuare se filtrează conținutul balonului, se iau 250 ml din filtrat, se adaugă 10 ml soluție de alaun feric amoniacal (indicator) și se titrează excesul de $AgNO_3$ cu soluție de NH_4SCN 0,1 n pînă la apariția unei colorații roșii-brune. Dacă s-au adăugat V' [ml] soluție de $AgNO_3$ 0,1 n și s-au consumat V'' [ml] soluție de NH_4SCN 0,1 n pentru titrarea excesului de $AgNO_3$, atunci cantitatea de NaCl existentă în 200 ml [1] de *soluție S* va fi:

$$m_{NaCl} = 0{,}00585\,(V' - 2V'') \cdot \frac{500}{25} \cdot \frac{200}{500} = 0{,}0468\,(V' - V'')$$

Pentru *determinarea solubilității sării disodice a acidului amino I* se iau 200 ml din *solutia S*, se introduc într-un balon *Erlenmeyer* de 300 ml care este marcat cu un semn la volumul de 250 ml, se încălzesc la 50—60°, se adaugă 26 g (22 ml) acid clorhidric 36% și $(25 - m_{NaCl})$ g NaCl (pură), iar după răcire la 20° se adaugă apă pînă la semn (250 ml), amestecul se agită cîteva minute energic, cînd cea mai mare parte din cristale se separă, apoi se continuă agitarea încă 12 h la 20° (în termostat). În continuare se filtrează amestecul pe un filtru cutat uscat, culegîndu-se lichidul într-un balon uscat, după care se iau 125 ml din filtrat, se adaugă 125 ml apă, 29,5 g (25 ml) acid clorhidric 36% și se titrează la 10° cu soluție de $NaNO_2$ 0,1 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 1 min). Dacă s-au consumat V ml soluție de $NaNO_2$ 0,1 n, atunci solubilitatea sării disodice a produsului tehnic analizat (%S) va fi

$$\%S = \frac{\frac{500}{200} \cdot \frac{250}{125} \cdot V}{1000} \cdot 100 = 0{,}5\,V.$$

Solubilitatea produsului chimic pur = 13,1%, iar cea a produsului tehnic (maximum admis) = 14,5—15%.

---

[1] Este necesar să se cunoască conținutul de NaCl în 200 ml *soluție S*, pentru determinarea în continuare a solubilității sării disodice a *acidului amino I*, pentru care se iau în lucru 200 ml *soluție S*.

2.6.6.10. **Determinarea cantitativă a acidului 1-naftilamino-3, 6, 8-trisulfonic (Acidul T)**. Produsul tehnic poate să conțină ca impuritate acid 1-naftilamino-3,5,7-trisulfonic, iar dozarea conținutului de amine diazotabile (cei doi acizi naftilaminotrisulfonici împreună) se face prin metoda diazotării. Aprecierea calității (purității) produsului tehnic se face pe baza *solubilității* sării trisodice a *acidului T* în soluție saturată de NaCl sau pe baza *solubilității* sării de bariu, după caz (v. mai jos).

Produsul tehnic (sare disodică) se poate prezenta în două feluri : a) în stare uscată, avînd o puritate destul de ridicată, 99,6—99,8% (procente molare) *acid T* pur (din „cifra de diazotare"), conținutul de acid 1-naftilamino-3,5,7-trisulfonic fiind deci foarte mic ; b) în stare umedă, cu un conținut de circa 80% (procente molare) *acid T* pur (din „cifra de diazotare"), conținutul de acid 1-naftilamino-3,5,7-trisulfonic fiind în acest caz ceva mai mare. Aprecierea conținutului de acid 1-naftilamino-3,5,7-trisulfonic se poate face colorimetric, ceea ce permite să se evalueze conținutul de *acid T* pur în produsul tehnic pe baza „cifrei de diazotare".

Determinarea conținutului global de acizi naftilaminotrisulfonici

O cantitate de 38,3 g produs tehnic, cîntărită exact, se dizolvă în 500 ml apă cu adaos de 55 g (50 ml) soluție de Na_2CO_3 10%, soluția obținută se transferă cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1 l, care se completează apoi cu apă pînă la semn. Se iau 500 ml din soluția astfel preparată, se acidulează cu 51,5 g (43,5 ml) acid clorhidric 36% și se titrează la 10° cu soluție $NaNO_2$ 1 n, pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, cu un timp de menținere de 1 min de la ultima adăugare de soluție de nitrit. Dacă s-au consumat V_1 ml soluție de $NaNO_2$ 1 n, conținutul procentual ($\%C_{ants}$) de acizi naftilaminotrisulfonici în proba analizată, exprimat în *acid T* pur ($M = 383,38$), va fi

$$\%C_{ants} = 2V_1$$

Determinarea conținutului de acid T pur

a) În cazul produsului tehnic existent în stare uscată și de puritate mai avansată, aprecierea calității (purității) acestuia se face pe baza *solubilității* sării trisodice a *acidului T* în soluție saturată de NaCl.

O cantitate de probă de produs tehnic, cîntărită exact, echivalentă cu 38,338 g (0,1 mol) *acid T* 100%, calculată după determinarea concentrației prin diazotare ($\%C_{ants}$, v. determinarea anterioară), se dizolvă în 600 ml apă cu adăugare de soluție NaOH 30% pînă la reacție pozitivă față de *hîrtia de turnesol* (într-un balon *Erlenmeyer* cu semne la 800 ml și la 1000 ml), se completează cu apă soluția rezultată pînă la volumul de 800 ml, se încălzește la fierbere, se adaugă 400 g NaCl (pură), se încălzește din nou la fierbere timp de 10 min pentru solubilizare completă, se completează cu soluție saturată de NaCl (26%) pînă la volumul de 1000 ml, se răcește la 20°, se completează din nou cu soluție saturată de NaCl pînă la volumul de 1000 ml și se transferă într-un pahar de 2 l, uscat (fără a clăti cu apă balonul inițial). Se însămînțează apoi amestecul pentru cristalizare cu o cantitate mică de suspensie de sare trisodică a *acidului T* în soluție saturată de NaCl și se agită lent la 20° timp de 16—20 h, după care se filtrează suspensia formată și se tasează energic turta de cristale de pe filtru. Filtratul limpede obținut se acidulează cu 26 g (22 ml) acid clorhidric 36% și se titrează la 5—10° cu soluție $NaNO_2$ 0,1 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere

de 1 min). Dacă s-au consumat V_2 [ml] soluție de $NaNO_2$ 0,1 n, atunci concentrația procentuală molară ($\%C_{aT}$) de *acid T* pur în proba analizată va fi

$$\%C_{aT} = 102{,}1 - 0{,}1\ V_2,$$

în care 2,1 (%) este un coeficient de corecție pentru solubilitatea sării trisodice pure a *acidului T* în condițiile de lucru ale metodei

Un produs tehnic de bună calitate trebuie să aibă *solubilitatea* de 2,3% și un conținut de 99,6 ... 99,8% (procente molare) de *acid T* pur față de conținutul global de acizi naftilaminotrisulfonici ($\%C_{amts}$) stabilit prin diazotare.

b) În cazul unui produs tehnic existent în stare umedă și mai puțin pur, aprecierea calității (purității) acestuia se face pe baza solubilității sării de bariu a *acidului T*.

O cantitate de probă de produs tehnic, cîntărită exact, echivalentă cu 22,244 g (0,058 moli) *acid T* 100%, calculată după determinarea concentrației prin diazotare ($\%C_{amts}$, v. mai sus), se dizolvă în 700 ml apă fierbinte, soluția obținută se acidulează cu acid clorhidric 36% pînă la reacție slab pozitivă pe *hîrtie roșu Congo*, apoi se mai introduc încă 30 ml acid clorhidric 36%, după care se adaugă 36 g (30 ml) soluție $BaCl_2$ 20% fierbinte. În continuare amestecul se completează cu apă pînă la volumul de 1000 ml, se răcește la 20° și se agită la această temperatură timp de 16—20 h, apoi se filtrează, iar precipitatul bine tasat se spală pe filtru de trei ori cu cîte 25 ml apă, tasîndu-l energic de fiecare dată. Filtratele unite se titrează la 10° cu soluție de $NaNO_2$ 0,5 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 1 min). Dacă s-au consumat V_3 ml de soluție $NaNO_2$ 0,5 n, atunci concentrația procentuală molară ($\%C_{aT}$) de *acid T* pur în proba analizată va fi

$$\%C_{aT} = 100 - 0{,}861\ V_3$$

Controlul purității precipitatului de sare de bariu a acidului T. Precipitatul de sare de bariu a *acidului T*, obținut anterior, se ampastează cu 1 l apă și se agită 12 h la 20° (în termostat), apoi se filtrează suspensia, se tasează energic precipitatul pe filtru, iar lichidul filtrat se acidulează cu soluție concentrată de HCl pînă la $pH \approx 3$ și se titrează la 10° cu soluție de $NaNO_2$ 0,1 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 1 min). În cazul în care sarea de bariu a *acidului T* este pură, se consumă numai 20—22 ml soluție de $NaNO_2$ 0,1 n.

Determinarea conținutului de acid 1-naftilamino-3,5,7-trisulfonic ce însoțește acidul T în produsul tehnic

Această determinare se poate realiza colorimetric, comparînd intensitatea coloratiei roșii-brune a soluției apoase de coloranți rezultați prin cuplarea cu *acid T* pur a sărurilor de diazoniu ale amestecului de *acid T* și acid 1-naftilamino-3,5,7-trisulfonic din produsul tehnic, cu intensitatea coloratiei unor soluții de coloranți preparați în același mod, dar utilizînd amestecuri etalon de *acid T* și acid 1-naftilamino-3,5,7-trisulfonic, ambii în stare pură.

O cantitate de probă de produs tehnic, cîntărită exact, echivalentă cu 15,335 g (0,04 mol) *acid T* 100%, calculată după determinarea concentrației

prin diazotare ($\%C_{ants}$, v. mai sus), se dizolvă în 500 ml apă cu adăugare de soluție de NaOH 30% pînă la $pH \approx 7{,}5$, apoi soluția rezultată se diluează cu apă pînă la volumul de 1000 ml (în balon cotat).

Se iau 100 ml din soluția astfel preparată, se acidulează cu 9 ml acid clorhidric 36% și se diazotează la 10° cu soluție de $NaNO_2$ 1 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 1 min), apoi soluția de diazoderivați formați se toarnă sub agitare peste 100 ml dintr-o soluție ce conține 28,7 g ($\approx 0{,}075$ mol) *acid T* pur și 300 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ la litru. După exact 1 min se adaugă 22 ml acid clorhidric 36% și se compară intensitatea colorației soluției rezultate cu intensitatea colorației unor soluții etalon, preparate în condiții asemănătoare din diverse amestecuri formate din *acid T* pur și acid 1-naftilamino-3, 5, 7-trisulfonic pur, care se supun diazotării și apoi cuplării cu *acid T* pur, așa cum s-a lucrat în cazul probei de produs tehnic supusă analizei ; de exemplu, o soluție de comparație se prepară pornindu-se de la 15,335 g amestec ce conține 5% acid 1-naftilamino-3,5,7-trisulfonic, obținut prin amestecarea a 14,568 g *acid T* pur cu 0,767 g acid 1-naftilamino-3, 5, 7-trisulfonic pur ș.a.m.d.

2.6.6.11. Determinarea cantitativă a acidului 4, 4'-diaminodifenilamino-2-sulfonic (Acidul FC). O cantitate de circa 7 g produs tehnic (pastă), cîntărită exact (m), se dizolvă într-o soluție preparată prin amestecarea a 20 ml soluție HCl 5 n cu 100 ml apă, apoi se adaugă 50 g gheață mărunțită și se titrează la 2—5° cu soluție $NaNO_2$ 1 n (indicator *hîrtie iodamidonată*).

Conținutul procentual ($\%C_{FC}$) de *acid FC* se calculează cu relația

$$\%C_{FC} = \frac{0{,}1396 \cdot V}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luate pentru analiză ; 0,1396 — masa [g] de *acid FC* echivalentă cu 1 ml soluție $NaNO_2$ 1 n ; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 1 n consumat.

Determinarea conținutului de substanțe insolubile în acid clorhidric

O cantitate de circa 20 g produs tehnic (pastă), cîntărită exact (m_1), se dizolvă la cald într-o soluție preparată prin amestecarea a 60 ml soluție HCl 5 n cu 300 ml apă, apoi se filtrează pe hîrtie de filtru cantitativă (pe filtru *Buchner*) cîntărită în prealabil (m_h). Reziduul de pe hîrtia de filtru se spală cu o soluție caldă preparată prin amestecarea a 40 ml soluție HCl 5 n cu 200 ml H_2O și se usucă la 100° pînă la greutate constantă (m_{h+r}).

Conținutul procentual ($\%C_i$) în substanțe insolubile în acid clorhidric se calculează cu relația :

$$\%C_i = \frac{m_{h+r} - m_h}{m_1} \cdot 100,$$

în care m_1 este masa [g] probei luate pentru analiză ; m_{h+r} — masa [g] hîrtiei de filtru împreună cu reziduul ; m — masa [g] hîrtiei de filtru.

2.6.6.12. Determinarea cantitativă a aciduui N,N.-di-(1-hidroxi-3-sulfo-6-naftil)ureei (Acidul carbonil I. Acidul ecarlat). Produsul tehnic se prezintă sub formă de pastă, cu o concentrație în *acid carbonil I* de minimum 30% și un conținut de *acid I*, ca impuritate, de maximum 0,5%. Concentrația globală în cuplabile (*acid carbonil I* + *acid I*) se determină prin titrare

cuplare) cu soluție de sare de diazoniu a 4-toluidinei, în mediu alcalin apos de carbonat de sodiu. Conținutul de *acid I*, ca impuritate, se apreciază cromatografic, ceea ce permite să se evalueze conținutul de *acid carbonil I* pur în produsul tehnic analizat. Aprecierea calității (purității) produsului tehnic se face pe baza solubilității sării de stronțiu a acestuia, determinată în anumite condiții (v. mai departe), produsul pur avînd o solubilitate mai mică decît cel tehnic.

Determinarea conținutului global de cuplabile (acid carbonil I + acid I)

O cantitate de circa 25 g produs tehnic, cîntărită exact (m), se dizolvă în 500 ml apă cu adăugare de soluție Na_2CO_3 10% pînă la $pH = 7{,}5$, apoi soluția rezultată se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1 l, care se completează cu apă pînă la semn. Se iau 50 ml din soluția astfel preparată și se diluează cu 400 ml apă, se adaugă 55 g (50 ml) soluție Na_2CO_3 10%, apoi se titrează sub agitare, la 15—20°, cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei pînă ce în aureola probei de control pe hîrtie de filtru nu mai apare o colorație roșie prin atingere cu soluție indicatoare de sare de diazoniu a 4-toluidinei.

Conținutul procentual global ($\%C_{acI+aI}$) de *acid carbonil I* și *acid I* în proba analizată, exprimat ca *acid carbonil I* ($M = 504, 5$), se calculează cu relația

$$\%C_{acI+aI} = \frac{0{,}025225 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{1000}{50} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luate pentru analiză; 0,025225 — masa [g] de *acid carbonil I* echivalentă cu 1 ml soluție de sare de diazoniu a 4-toluidinei 0,1 n; V — volumul [ml] soluției 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de sare de diazoniu a 4-toluidinei.

Determinarea conținutului de acid I

Conținutul procentual de *acid I* (existent în cantități foarte mici ca impuritate în produs) se poate aprecia prin cromatografiere pe hîrtie *Whatman* nr. 4, în sistem descendent, hîrtia cromatografică fiind impregnată cu soluție $NaHCO_3$ 5%, apoi stoarsă (între două baghete) și uscată la aer; eluentul se prepară prin amestecare de n-propanol cu soluție de $NaHCO_3$ 5% în raportul volumetric de 5 : 1, urmată de filtrarea bicarbonatului de sodiu precipitat. Soluția pentru cromatografiere se prepară prin dizolvarea a 3 g de produs tehnic (cîntărire exactă) cu 50 ml apă, cu adaos de 10 ml soluție NH_3 25%, apoi completare cu apă pînă la volumul de 100 ml. Soluția pentru comparație (martor) se prepară prin dizolvarea a 0,015 g *acid I* pur (cîntărire exactă) în 50 ml apă, cu adaos de cinci picături de soluție NH_3 25%, apoi completare cu apă pînă la volumul de 100 ml. Din fiecare din cele două soluții se pun pe hîrtia cromatografică cîte 0,005 ml, la linia de start (trasată la 3 cm distanță de marginea de sus), cu o depărtare de 2,5 cm între pete, apoi se lasă să se usuce petele aplicate și se cromatografiază (descendent) timp de 12 h în camera de cromatografiere, la întuneric. După uscarea cromatogramei, aceasta se privește la lumină ultravioletă pentru detectarea petelor de produse eluate (acestea fiind fluorescente), apoi se stropește cu soluție de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei (pentru

prepararea acesteia vezi p. 25) care formează pete colorate prin cuplare cu produsele eluate. Conținutul de *acid I* în produsul tehnic se apreciază privind pe cromatogramă, la lumină ultravioletă, intensitatea petei fluorescente de *acid I* din produsul tehnic față de intensitatea petei fluorescente de *acid I* din soluția de comparație, sau privind pe cromatogramă intensitățile petelor colorate rezultate prin cuplare. Pentru un produs tehnic de calitate bună trebuie ca în ambele cazuri intensitățile petelor corespunzătoare *acidului I* din produsul analizat să fie mai mici decît intensitățile petelor corespunzătoare *acidului I* din soluția de comparație (etalon pentru un conținut de *acid I* de 0,5% din produsul tehnic).

Determinarea solubilității acidului carbonil I ca sare de stronțiu, criteriu al calității (purității) produsului tehnic

O cantitate de probă de produs tehnic cîntărită exact, echivalentă cu 25,225 g (0,05 moli) *acid carbonil I* 100%, calculată după determinarea concentrației prin cuplare ($\%C_{acI+aI}$, v. mai sus), se dizolvă în 400 ml apă. Soluția rezultată, care trebuie să fie neutră ($pH = 7$, în caz contrar se neutralizează cu soluție de NaOH), se introduce într-un balon *Erlenmeyer* de 1 litru, cu gît larg, se încălzește la fierbere, apoi se tratează cu 136 g (100 ml) soluție $SrCl_2$ 32,2% și se încălzește din nou la fierbere cîteva minute, după care se răcește la 20° și se scutură 12 h la această temperatură (în termostat). În continuare se filtrează precipitatul format (sarea de stronțiu a acidului carbonil I), se iau 400 ml din filtrat și se tratează cu Na_2CO_3 (solid) pînă la pH puternic alcalin ($pH = 10-11$), se mai adaugă încă 110 g (100 ml) soluție Na_2CO_3 10% și se tratează (pentru cuplare) la 15—20° cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei, pînă ce în aureola probei de control pe hîrtie de filtru nu mai apare o coloratie prin atingere cu soluție indicatoare de sare de diazoniu a 4-toluidinei (0,02 n).

Solubilitatea produsului tehnic analizat ($\%S$) se calculează cu relația

$$\%S = \frac{0{,}025225 \cdot V \cdot f}{25{,}225} \cdot \frac{500}{400} \cdot 100 = 0{,}125 \cdot V \cdot f$$

în care 0,025225 este masa [g] de *acid carbonil I* echivalentă cu 1 ml soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei; V — volumul [ml] soluției 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de sare de diazoniu a 4-toluidinei.

Solubilitatea sării de stronțiu a unui produs tehnic de calitate bună trebuie să fie de cel mult 8%.

2.6.6.13. Determinarea cantitativă a rezorcinei și a fenolului conținut ca impuritate în produsul tehnic. O cantitate de circa 5 g rezorcină tehnică conținînd fenol ca impuritate, cîntărită exact (m), se dizolvă în apă într-un balon cotat de 1000 ml care se completează apoi cu apă pînă la semn. Se iau 100 ml din soluția astfel preparată și se introduc într-un balon *Erlenmeyer*, se adaugă exact 60 ml (V) soluție de bromură-bromat de potasiu 0,5 n, apoi se închide balonul cu un dop rodat la care este sudată coada unei pîlnii de picurare. Se deschise robinetul pîlniei de picurare, se leagă gîtul acesteia la o pompă sau o trompă de vid printr-un dop în care este introdus un tub de sticlă prelungit cu un furtun de cauciuc și se aspiră aerul din interior (din balonul *Erlenmeyer* și din pîlnia de picurare),

apoi se închide robinetul pîlniei de picurare și se desface legătura cu pompa (sau trompa) de vid, în balonul *Erlenmeyer* fiind o presiune redusă. Se introduc în pîlnia de picurare 60 ml acid clorhidric 10 n (≈32%), se deschide cu atenție robinetul, se scurge prin aspirare soluția de HCl în balon și se închide imediat robinetul. Se introduc apoi 10 ml apă în pîlnia de picurare pentru spălarea resturilor de HCl, care se scurg în același mod în balonul *Erlenmeyer* (prin aspirare), după care se agită cu intermitență balonul (închis) timp de 0,5 h, astfel încît să reacționeze și vaporii de brom existenți în interior. În continuare se introduc în balon, din pîlnia de picurare și tot prin aspirație 21,6 g (20 ml) soluție KI 10%, apoi (cu robinetul pîlniei închis!) se agită energic balonul pentru absorbția completă a vaporilor de brom, după care se deschide robinetul pîlniei de picurare pentru egalizarea presiunii.

Notă. În fiecare din operațiile descrise, cînd în balon există vid, se lasă de fiecare dată în pîlnia de picurare o cantitate mică de lichid (soluție HCl, apă, soluție KI) pentru etanșeitate.

Se scoate dopul de la balonul *Erlenmeyer* și se titrează iodul pus în libertate de către excesul de brom (neconsumat) cu soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n; spre sfîrșit se adaugă 2—3 ml soluție de amidon 0,5% (indicator), titrarea fiind terminată în momentul dispariției colorației albastre a amestecului. Conținutul procentual global ($\%C_{r+f}$) de rezorcină și fenol în proba analizată, exprimat ca rezorcină ($M = 110,11$), se calculează cu relația:

$$\%C_{r+f} = \frac{0,0018351\,(V \cdot f - V' \cdot f')}{m} \cdot \frac{1000}{100} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,0018351 — masa [g] de rezorcină pură echivalentă cu 1 ml soluție bromură-bromat de potasiu 0,1 n sau cu 1 ml soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n (1 mol de rezorcină fiind echivalent cu 3 moli de Br_2, adică cu 6 atomi gram de brom, rezultă: 110,11/ $10000 \cdot 6 = 0,0018351$ g); V — volumul [ml] soluției de bromură-bromat de potasiu adăugat (60 ml); f — factorul de corecție al concentrației soluției de bromură-bromat de potasiu; V' — volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat la titrarea iodului pus în libertate de excesul de brom: f' — factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$.

Determinarea continutului de fenol. Impuritățile de fenol ce însoțesc rezorcina în produsul tehnic se distilă într-o instalație ce constă dintr-un balon de 500 ml cu fundul rotund, un refrigerent descendent de tip *Liebig*, un captator de picături de tip *Kiejdahl*, o pîlnie de picurare și un cilindru gradat de 250 ml. Se introduc în balon circa 10 g de produs tehnic, cîntărite exact (m_1), 200 ml apă și 50 g NaCl (pură), apoi se închide balonul cu un dop în care există două orificii, unul în care se introduce coada pîlnici de picurare, iar celălalt pentru captatorul de picături legat în continuare la refrigerentul descendent. Se încălzește la fierbere conținutul balonului și se distilă o parte din lichid, distilatul culegîndu-se în cilindrul gradat; simultan se adaugă apă în balon din pîlnia de picurare, astfel încît volumul lichidului să rămînă constant. Operația încetează în momentul în care s-au colectat în cilindru 200 ml de distilat, acesta conținînd întreaga cantitate de fenol existent în proba analizată precum și o foarte m

apoi se închide robinetul pîlniei de picurare și se desface legătura cu pompa (sau trompa) de vid, în balonul *Erlenmeyer* fiind o presiune redusă. Se introduc în pîlnia de picurare 60 ml acid clorhidric 10 n (≈32%), se deschide cu atenție robinetul, se scurge prin aspirare soluția de HCl în balon și se închide imediat robinetul. Se introduc apoi 10 ml apă în pîlnia de picurare pentru spălarea resturilor de HCl, care se scurg în același mod în balonul *Erlenmeyer* (prin aspirare), după care se agită cu intermitență balonul (închis) timp de 0,5 h, astfel încît să reacționeze și vaporii de brom existenți în interior. În continuare se introduc în balon, din pîlnia de picurare și tot prin aspirație 21,6 g (20 ml) soluție KI 10%, apoi (cu robinetul pîlniei închis!) se agită energic balonul pentru absorbția completă a vaporilor de brom, după care se deschide robinetul pîlniei de picurare pentru egalizarea presiunii.

Notă. În fiecare din operațiile descrise, cînd în balon există vid, se lasă de fiecare dată în pîlnia de picurare o cantitate mică de lichid (soluție HCl, apă, soluție KI) pentru etanșeitate.

Se scoate dopul de la balonul *Erlemneyer* și se titrează iodul pus în libertate de către excesul de brom (neconsumat) cu soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n; spre sfîrșit se adaugă 2—3 ml soluție de amidon 0,5% (indicator), titrarea fiind terminată în momentul dispariției coloratiei albastre a amestecului. Conținutul procentual global ($\%C_{r+f}$) de rezorcină și fenol în proba analizată, exprimat ca rezorcină ($M = 110{,}11$), se calculează cu relația:

$$\%C_{r+f} = \frac{0{,}0018351\,(V \cdot f - V' \cdot f')}{m} \cdot \frac{1000}{100} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,0018351 — masa [g] de rezorcină pură echivalentă cu 1 ml soluție bromură-bromat de potasiu 0,1 n sau cu 1 ml soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n (1 mol de rezorcină fiind echivalent cu 3 moli de Br_2, adică cu 6 atomi gram de brom, rezultă: 110,11/ 10000 · 6 = 0,0018351 g); V — volumul [ml] soluției de bromură-bromat de potasiu adăugat (60 ml); f — factorul de corecție al concentrației soluției de bromură-bromat de potasiu; V' — volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat la titrarea iodului pus în libertate de excesul de brom: f' — factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$.

Determinarea continutului de fenol. Impuritățile de fenol ce însoțesc rezorcina în produsul tehnic se distilă într-o instalație ce constă dintr-un balon de 500 ml cu fundul rotund, un refrigerent descendent de tip *Liebig*, un captator de picături de tip *Kiejdahl*, o pîlnie de picurare și un cilindru gradat de 250 ml. Se introduc în balon circa 10 g de produs tehnic, cîntărite exact (m_1), 200 ml apă și 50 g NaCl (pură), apoi se închide balonul cu un dop în care există două orificii, unul în care se introduce coada pîlniei de picurare, iar celălalt pentru captatorul de picături legat în continuare la refrigerentul descendent. Se încălzește la fierbere conținutul balonului și se distilă o parte din lichid, distilatul culegîndu-se în cilindrul gradat; simultan se adaugă apă în balon din pîlnia de picurare, astfel încît volumul lichidului să rămînă constant. Operația încetează în momentul în care s-au colectat în cilindru 200 ml de distilat, acesta conținînd întreaga cantitate de fenol existent în proba analizată precum și o foarte mică

cantitate de rezorcină antrenată de vaporii de apă. Se iau 25 ml din distilat și se dozează bromometric conținutul global de fenol și rezorcină, adăugîndu-se pentru aceasta 10 ml (V_1) soluție de bromură-bromat de potasiu 0,1 n, în continuare lucrîndu-se conform metodei descrisă la analiza 2.6.4.2.

Conținutul procentual global ($\%C_{f+ra}$) de fenol și urme de rezorcină antrenată în proba analizată, exprimat ca fenol ($M = 94{,}11$), se calculează cu relația :

$$\%C_{f+ra} = \frac{0{,}0015685\,(V_1 f - V_1' f')}{m_1} \cdot \frac{200}{25} \cdot 100,$$

în care m_1 este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,0015685 — masa [g] de fenol pur echivalentă cu 1 ml soluție de bromură-bromat de potasiu 0,1 n sau cu 1 ml soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n ($94{,}11/10000 \cdot 6 = 0{,}0015685$ g) ; V_1 — volumul [ml] soluției de bromură-bromat de potasiu 0,1 n adăugat (10 ml) ; f — factorul de corecție al concentrației soluției de bromură-bromat de potasiu ; V_1' — volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat la titrarea iodului pus în libertate de excesul de brom ; f' — factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$.

Pentru determinarea cantității de rezorcină antrenată de vaporii de apă împreună cu fenolul, se iau 100 ml din distilat (din cei 200 ml inițial colectați în cilindrul gradat), se acidulează cu 5 ml soluție HCl 5%, se diluează cu apă rece pînă la volumul de 250 ml și se tritrează la 5—10° cu soluție de $NaNO_2$ 0,1 n pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 0,5 h de la ultima adăugare de soluție de nitrit.

Conținutul procentual ($\%C_{ra}$) de rezorcină în distilat, exprimat ca fenol, se calculează cu relația :

$$\%C_{ra} = \frac{0{,}0047055 \cdot V'' f''}{m_1} \cdot \frac{200}{100} \cdot 100,$$

în care m_1 este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,0047055 — masa [g] de fenol pur, corespunzătoare rezorcinei, echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,1 n ; V'' — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,1 n consumat ; f'' — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

Conținutul procentual ($\%C_f$) de fenol care însoțește ca impuritate rezorcina în produsul tehnic analizat va fi :

$$\%C_f = \%C_{f+ra} - \%C_{ra},$$

iar conținutul procentual ($\%C_R$) de rezorcină în produsul tehnic analizat va fi :

$$\%C_R = \%C_{r+f} - \frac{110{,}11}{94{,}11} \cdot \%C_f = \%C_{r+f} - 1{,}17\%C_f$$

2.6.6.14. Determinarea cantitativă a acidului 1-naftol-4-sulfonic (acidul Nevile-Winther) și a acidului 1-naftilamino-4-sulfonic (acidul naftionic) conținut ca impuritate în produsul tehnic. Metoda de analiză a produsului tehnic se bazează pe capacitatea *acidului Nevile-Winther* de a se nitroza cantitativ prin tratare cu soluție de nitrit de sodiu în mediu

acid ; concomitent are loc și diazotarea *acidului naftionic*, prezent ca impuritate, așa că din consumul de soluție de nitrit (de concentrație cunoscută) se deduce conținutul global de *acid Neville-Winther* și *acid naftionic* în proba analizată. Pentru determinarea conținutului de *acid naftionic* se adaugă, la amestecul rezultat în urma tratării probei pentru analiză cu soluție de nitrit de sodiu, o cantitate cunoscută de acid 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4′-sulfonic, apoi se titrează prin nitrozare cu soluție de nitrit de sodiu (de concentrație cunoscută) în mediu acid excesul de acid 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4′-sulfonic rămas după cuplare cu sarea de diazoniu a *acidului naftionic* ; prin diferență se calculează consumul de acid 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4′-sulfonic și din acesta cantitatea echivalentă de acid naftionic.

Determinarea conținutului global de acid Neville-Winther și acid naftionic

Se verifică întîi dacă pasta de produs conține sulfit de sodiu (din fabricație). Pentru aceasta se dizolvă 5 g de pastă în 25 ml apă, se acidulează cu acid sulfuric pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie roșu Congo* și se încălzește amestecul ; prezența SO_2 ce se degajă se detectează după mirosul său înțepător și sufocant, caracteristic.

O cantitate de 10—12 g produs pastă, cîntărită exact (*m*), se amestecă apoi cu o mică cantitate de apă și, în cazul în care conține sulfit de sodiu, se acidulează cu acid sulfuric 96% pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie roșu Congo*, după care se încălzește la fierbere pentru îndepărtarea completă a bioxidului de sulf. În continuare amestecul se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un pahar mare, se adaugă 400 ml apă caldă (45°) și se agită energic pentru solubilizare completă ; în cazul în care nu se obține o soluție clară, se adaugă cantități mici de soluție Na_2CO_3 10% pînă ce precipitatul se dizolvă complet. Se completează apoi volumul soluției cu apă caldă (45°) pînă la 1000 ml, se adaugă 12—15 ml acid clorhidric 36% și se titrează relativ repede, la 35—40°, cu soluție de $NaNO_2$ 0,5 n, pînă la apariția unei pete de culoare închisă la atingerea *hîrtiei iodamidonate* cu o picătură luată din masă ; timp de menținere cinci minute, soluția trebuind să prezinte în permanență reacție pozitivă pe *hîrtie roșu Congo*.

Se recomandă ca în timpul titrării bagheta cu care se agită soluția să aibă capătul inferior acoperit cu o bucată mică dintr-un furtun de cauciuc, pentru a se evita contactul direct al baghetei de sticlă cu pereții paharului ceea ce ar putea declanșa formarea de cristale în masă.

Soluția rezultată la sfîrșitul titrării cu soluție de nitrit (*) se utilizează în continuare și pentru determinarea conținutului de *acid naftionic*.

Conținutul procentual global ($\%C_{aNW+an}$) de *acid Neville-Winther* și *acid naftionic* în proba analizată, exprimat ca sare de sodiu a *acidului Neville-Winther* ($M = 246{,}22$) se calculează cu relația :

$$\%C_{aNW+an} = \frac{0{,}12311 \cdot V \cdot f}{m} \cdot 100,$$

în care *m* este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,12311 — masa [g] de sare de sodiu a *acidului Neville-Winther* pur, echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,5 n ; *V* — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat ; *f* — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

Determinarea conținutului de acid naftionic

La soluția precedentă (*) se adaugă imediat, după titrare, picături de soluție 0,1 n de acid 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4′-sulfonic, numai pînă ce dispare reacția pozitivă a masei pe *hîrtie iodamidonată*, în acest fel fiind consumat micul exces de acid azotos din soluție. După aceasta se toarnă încet amestecul într-un alt pahar mai mare (1,5 litri), ce conține 110 g (100 ml) soluție de Na_2CO_3 10%, bucățele de gheață și 25 ml soluție 0,1 n de acid 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4′-sulfonic adăugați din biuretă sau măsurați cu o pipetă (Atenție, pericol de spumare!); primul pahar se clătește cu o cantitate mică de apă, lichidul fiind trecut de asemenea în cel de al doilea pahar în care se află soluția pentru analiză (aceasta trebuie să prezinte reacție pozitivă pe *hîrtia galben briliant*). După o agitare energică timp de cîteva minute se lasă masa în repaus 15—20 de minute, apoi se controlează dacă cuplarea sării de diazoniu a *acidului naftionic* cu acidul 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4′-sulfonic este terminată: la atingerea aureolei probei de control pe hîrtie de filtru cu soluție indicatoare de *acid H* nu trebuie să apară o coloratie violetă. În continuare se acidulează amestecul cu 25 ml acid clorhidric 36%, apoi se titrează excesul de acid 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4′-sulfonic cu soluție de $NaNO_2$ 0,1 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de cinci minute). În paralel se titrează cu soluție de $NaNO_2$ 0,1 n, la 20°, *probă martor* compusă din 1200 ml apă, 10 ml acid clorhidric 36% și 25 ml soluție 0,1 n de acid 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4′-sulfonic (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de cinci minute).

Conținutul procentual ($\%C_{an}$) de sare de sodiu a *acidului naftionic* în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{an} = \frac{0{,}024523\,(V_1 - V_2)\cdot f'}{m}\cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză (v. mai sus, la relația anterioară); 0,024523 — masa [g] de naftionat de sodiu pur echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,1 n, V_1 — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,1 n consumat la titrarea *probei martor*; V_2 — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,1 n consumat la titrarea excesului de acid 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4′-sulfonic din proba analizată; f' — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

Conținutul procentual ($\%C_{aNW}$) de sare de sodiu a *acidului Neville-Winther* în proba analizată va fi:

$$\%C_{aNW} = \%C_{aNW+an} = \frac{246{,}22}{245{,}23}\cdot \%C_{an} = \%C_{aNW+an} - 1{,}004\cdot \%C_{an}$$

2.6.6.15. Determinarea cantitativă a acidului 1-naftol-3, 6, 8-trisulfonic

Produsul tehnic poate să conțină ca impuritate acid 1-naftilamino-3,6,8-trisulfonic (*acid T*), din care se obține prin încălzirea la 80° a sării de diazoniu a acestuia în soluție H_2SO_4 33%.

Conținutul de acid 1-naftol-3, 6, 8-trisulfonic în produsul tehnic (existent ca sare trisodică) se determină prin cuplare cu sare de diazoniu a 4-toluidinei în mediu alcalin de Na_2CO_3 sau cu sare de diazoniu a 4-nitro-

anilinei în mediu acid de CH_3COOH. Aprecierea calității (purității) produsului tehnic se face pe baza determinării *solubilității* sării de bariu a acidului 1-naftol-3, 6, 8-trisulfonic. Conținutul de *acid T* în produsul tehnic se determină prin diazotare cu soluție de nitrit de sodiu în mediu acid.

Determinarea conținutului de acid 1-naftol-3,6,8-trisulfonic

O cantitate de 38,43 g produs tehnic (sare trisodică), cîntărită exact se dizolvă în 500 ml apă într-un balon cotat de 1 l, care se completează apoi cu apă pînă la semn (la 20°). Se iau 50 ml din soluția astfel preparată, se adaugă 110 g (100 ml) soluție Na_2CO_3 10%, 100 ml apă și se titrează la 15° cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei pînă ce în aureola probei de control pe hîrtie de filtru nu mai apare o coloratie la atingere cu soluție indicatoare de sare de diazoniu a 4-toluidinei (0,02 n); timp de menținere 10 min. Sau, se iau 50 ml din soluția preparată în balonul cotat de 1 l, se adaugă 100 ml apă, 110 g (100 ml) soluție CH_3COONa 20% și 2 ml CH_3COOH, apoi se titrează la 5—10° cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei pînă ce în aureola probei de control pe hîrtie de filtru nu mai apare o coloratie la atingere cu soluție indicatoare de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei (0,02 n); timp de menținere un minut.

În fiecare din cele două cazuri, dacă s-au consumat V_1 ml soluție de diazoderivat, conținutul procentual ($\%C_{nt}$) de acid 1-naftol-3, 6, 8-trisulfonic ($M = 384,3$) în proba analizată va fi:

$$\%C_{nt} = 2V_1$$

Determinarea solubilității sării de bariu a acidului 1-naftol-3,6,8-trisulfonic, criteriu al calității (purității) produsului tehnic

O cantitate de probă de produs tehnic, cîntărită exact, echivalentă cu 55,723 g (0,145 moli) acid 1-naftol-3, 6, 8-trisulfonic 100%, calculată după determinarea concentrației prin cuplare ($\%C_{nt}$, v. determinarea anterioară) se dizolvă în 400 ml apă, se acidulează slab cu acid sulfuric, apoi se adaugă 8 g Na_2CO_3 și se fierbe 0,5 h pentru eliminarea unor urme de amoniac; din cînd în cînd se spală pereții paharului cu apă (prin stropire dintr-o pisetă). În continuare se adaugă o soluție fierbinte formată din 200 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ în 400 ml apă și se încălzește masa la fierbere timp de zece minute, apoi se trece cantitativ amestecul, prin spălare cu apă, într-un balon *Erlenmeyer* ce are marcat cu un semn volumul de 1 l, se răcește la 20°, se completează cu apă pînă la semn, se agită conținutul balonului 2 h, după care se filtrează pe un filtru uscat, culegîndu-se lichidul filtrat într-un vas de trompă de asemenea uscat. Se iau 750 ml din filtrat (limpede), se acidulează cu soluție HCl 36% pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie roșu Congo*, se adaugă 330 g (300 ml) soluție Na_2CO_3 10% și se răcește la 5° prin introducere de bucățele de gheață, apoi se titrează cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei pînă ce în aureola probei de control pe hîrtie de filtru nu mai apare o coloratie prin atingere cu soluție indicatoare de sare de diazoniu a 4-toluidinei (0,02 n).

Dacă s-au consumat V_2 ml soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei, atunci *solubilitatea* sării de bariu a produsului tehnic analizat ($\%S$) va fi:

$$\%S = \frac{4}{3} \cdot \frac{0,03843}{55,723} \cdot V_2 \cdot 100 = 0,092\ V_2$$

Solubilitatea sării de bariu a unui produs tehnic de calitate bună trebuie să fie de cel mult 1,5%.

Determinarea conținutului de acid T (impuritate)

O cantitate de probă de produs tehnic, cîntărită exact, echivalentă cu 19,215 g (0,05 moli) acid 1-naftol-3, 6, 8-trisulfonic, calculată după determinarea concentrației prin cuplare ($\%C_{nt}$, v. mai sus), se dizolvă în 300 ml apă, se adaugă 20 ml acid clorhidric 36% și se titrează la 15° cu soluție de $NaNO_2$ 0,1 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 1—2 minute).

Dacă s-au consumat V [ml] soluție de $NaNO_2$ 0,1 n, atunci conținutul procentual ($\%C_{aT}$) molar de *acid T* în produsul tehnic analizat va fi :

$$\%C_{aT} = 0{,}2V$$

2.6.6.16. Determinarea cantitativă a acidului 1,8-dihidroxinaftalin-3,6-disulfonic (Acidul cromotropic). Produsul tehnic conține ca impurități acizi naftilaminosulfonici, acizi aminonaftolsulfonici și alte substanțe. Conținutul de *acid cromotropic* se determină prin titrare cu soluție de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei în mediu acid de CH_3COOH [1]. Conținutul global de acizi naftilaminosulfonici și aminonaftolsulfonici, existenți în amestec ca impurități, se determină prin diazotare, încălzirea la fierbere a soluției de diazoderivați formați și măsurarea volumului de azot degajat. Se determină și un consum de nitrit de sodiu al produsului, care se datorește nu numai acizilor naftilaminosulfonici și aminonaftolsulfonici, ci și unor alte impurități ; *acidul cromotropic* pur nu consumă nitrit. Conținutul de insolubile al produsului se determină prin solubilizarea acestuia și filtrare, urmată de cîntărirea reziduului uscat pînă la greutate constantă.

Determinarea conținutului de acid cromotropic

O cantitate de 32,03 g produs tehnic (sare disodică), cîntărită exact, se dizolvă în 500 ml apă fierbinte cu adaos de 50 ml soluție CH_3COONa 2 n ($\approx 15\%$), soluția rezultată se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1 l, care se completează apoi cu apă pînă la semn. Se iau 50 ml din soluția astfel preparată, se amestecă cu 100 ml soluție CH_3COONa 2 n, 100 g bucățele de gheață și se titrează la 5—10° cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei pînă ce în aureola probei de control pe hîrtie de filtru nu mai apare o colorație la atingere cu soluție indicatoare de sare de diazoniu a benzidinei.

Prepararea soluției indicatoare de sare de diazoniu a benzidinei. O cantitate de 2,5 g benzidină se dizolvă sub formă de clorhidrat prin încălzire într-o soluție preparată prin amestecarea a 5 ml acid clorhidric 36% cu 150 ml apă, se răcește amestecul la 20° și se tetraazotează cu soluție de $NaNO_2$ 0,1 n (indicator *hîrtia iodamidonată*), apoi se diluează cu apă pînă la volumul de 250 ml. Soluția obținută trebuie să fie limpede, în caz contrar se filtrează.

Dacă s-au consumat V ml soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei, conținutul procentual ($\%C_{ac}$) de acid cromotropic ($M = 320{,}3$ în proba analizată va fi

$$\%C_{ac} = 2V$$

---

[1] În aceste condiții cuplează numai *acidul cromotropic*.

Determinarea conținutului de acizi naftilaminosulfonici și aminonaftolsulfonici

O cantitate de probă de produs tehnic, cîntărită exact, echivalentă cu 10,57 g (0,033 moli) *acid cromotropic* 100%, calculată după determinarea concentrației prin cuplare ($\%C_{ac}$, v. determinarea anterioară), se dizolvă în 200 ml apă, se adaugă 5 g MgO și se încălzește la fierbere într-un balon prevăzut cu un tub barbator și un tub pentru eliminarea de gaze, pînă ce se elimină complet eventuale mici cantități de NH_3 din amestec. În continuare se acidulează masa cu 33 ml acid clorhidric 36% și se încălzește la fierbere barbotînd CO_2 în lichidul din balon pentru eliminarea aerului, apoi se răcește la 0—5° într-o baie cu apă și gheață, se scurg în balon 3—7 ml soluție $NaNO_2$ 1 n cu ajutorul unei pîlnii de picurare, se agită energic timp de 5 min, după care amestecul se încălzește la fierbere ; gazul ce se degajă se trece peste KOH solid într-un vas (după ce în prealabil s-a amestecat cu oxigen pentru transformarea NO în NO_2, iar excesul de oxigen a fost absorbit într-o soluție alcalină de pirogalol), apoi se conduce într-un azotometru pentru măsurarea volumului de azot.

Dacă s-au degajat v ml de N_2 (calculat la 0° și 760 mm Hg), atunci conținutul procentual molar ($\%C_{ns+ans}$) de acizi naftilaminosulfonici și aminonaftolsulfonici în proba analizată, exprimat ca acid ctomotropic, va fi :

$$\%C_{ns+ans} = \frac{v}{22400 \cdot 0{,}033} \cdot 100 = 0{,}1352\, v$$

Un produs tehnic de bună calitate poate să conțină maximum 6—6,5% (procente molare) de acizi naftilaminosulfonici și aminonaftolsulfonici, ca impurități.

În cazul unui conținut mic de acizi naftilaminosulfonici și aminonaftolsulfonici în produsul tehnic, aceștia pot fi detectați și colorimetric. Pentru aceasta, la soluția apoasă a unei probe de produs tehnic, acidulată cu soluție concentrată de HCl și răcită la 0—5°, se adaugă circa 2% $NaNO_2$ din cantitatea corespunzătoare dedusă din cifra de cuplare ($\%C_{ac}$), apoi se adaugă CH_3COONa pentru tamponarea acidității, fiind permisă astfel cuplarea diazoderivaților rezultați cu *acid cromotropic* prezent în amestec, cu formare de coloranți ; intensitatea culorii rezultate se compară cu intensitatea culorii unor soluții etalon preparate în mod asemănător.

Determinarea consumului de nitrit

O cantitate de 32,03 g produs tehnic, cîntărită exact, conținînd $\%C_{ac}$ *acid cromotropic* (determinat prin cuplare, v. mai sus), se dizolvă în apă într-un balon cotat de 1 l, care se completează apoi cu apă pînă la semn. Se iau 500 ml din soluția astfel preparată, se acidulează cu acid sulfuric concentrat pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie roșu Congo*, se încălzește la fierbere pentru eliminarea unor eventuale urme de SO_2, după care se răcește la 0—5°, se acidulează cu 20 ml acid clorhidric 36% și se titrează cu soluție de $NaNO_2$ 0,1 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 1—2 minute).

Dacă s-au utilizat V' ml soluție de $NaNO_2$ 0,1 n, atunci consumul procentual molar ($\%C_{NaNO_2}$) de nitrit de sodiu va fi :

$$\%C_{NaNO_2} = \frac{20\, V'}{\%C_{ac}}$$

Determinarea insolubilelor

O cantitate de probă de produs tehnic, cîntărită exact, echivalentă cu 20 g acid cromotropic 100%, calculată după determinarea concentrației prin cuplare ($\%C_{ac}$, v. mai sus), se încălzește pentru dizolvare în 200 ml soluție CH_3COONa 2 n ($\approx 15\%$), apoi se filtrează amestecul pe un creuzet (Gooch nr. 3) căruia i se cunoaște tara, se spală reziduul cu apă pe filtru și se usucă pînă la greutate constantă.

Dacă s-au cîntărit (prin diferență) m_r g reziduu, conținutul procentual ($\%C_i$) de insolubile în proba analizată va fi :

$$\%C_i = \frac{m_r}{20}\,100 = 5\ m_r$$

2.6.6.17. **Determinarea cantitativă a acidului 7-amino-1-naftol-3-sulfonic (Acidul gama).** Produsul tehnic se prezintă ca pastă de minimum 30% concentrație sau sub formă de pulbere de minimum 90% concentrație și poate conține ca impuritate acid 2,8-dihidroxinaftalin-6-sulfonic (*acid dioxi G*; maximum admis este de 1% molar calculat față de *acid gama* 100%), dacă *acidul gama* a fost fabricat din *acid dioxi G*; dacă însă *acidul gama* a fost fabricat din acid 2-naftilamino-6, 8-disulfonic (*acid amino G*), atunci impuritățile prezente sînt acidul 2-naftilamino-6-sulfonic (*acidul Brönner*; maximum admis este de 1% molar ealculat față de *acid gama* 100%) și *acidul amino G* (maximum admis este de 1% molar calculat față de *acid gama* 100%).

Determinarea conținutului de acid gama

Concentrația *acidului gama* în produsul tehnic se determină prin cuplare cu sare de diazoniu a anilinei, în mediu apos alcalin de carbonat de sodiu.

O cantitate de circa 20 g produs tehnic, cîntărită exact (m), se dizolvă la cald în 400 ml apă cu adaos de 55 g (50 ml) soluție Na_2CO_3 10%, soluția rezultată se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1 l, care se completează apoi cu apă pînă la semn (la 20°). Se iau 50 ml din soluția astfel preparată, se adaugă 400 g apă și gheață, 50 ml soluție Na_2CO_3 10% și se titrează la 5—10° cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a anilinei pînă ce în aureola probei de control pe hîrtie de filtru (proba se pune peste cîteva cristale de clorură de sodiu pentru salifiere) nu mai apare o coloratie la atingere cu soluție indicatoare de sare de diazoniu a anilinei (0,02 n).

Conținutul procentual ($\%C_{ag}$) de *acid gama* în proba analizată se calculează cu relația :

$$\%C_{ag} = \frac{0{,}023925 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{1000}{50} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,023925 — masa [g] de *acid gama* pur ($M = 239{,}25$) echivalentă cu 1 ml soluție 0,1 n de sare de diazoniu a anilinei ; V — volumul [ml] de soluție 0,1 n de diazoderivat consumat ; f — factorul de corecție al concentrației soluției de diazoderivat.

Determinarea impurităților (produselor secundare)

Aprecierea conținutului de impurități ce pot exista în produsul tehnic (v. mai sus) se face cromatografic pe hîrtie, în condiții identice cu cele ară-

tate la sinteza 2.6.6.12 (p. 137), unde se descrie decelarea *acidului I* ca impuritate ce însoțește *acidul carbonil I* (produsul principal) ; singura deosebire de aici este la prepararea soluțiilor de comparație (martor), pentru care se iau cîte 0,03 g (cîntărire exactă) de *acid dioxi G*, *acid Brönner* și respectiv *acid amino G* (toți de puritate 100%), deoarece conținutul maxim admis al fiecăruia în produsul tehnic (din care s-au luat 3 g pentru prepararea soluției de cromatografiat) este, așa cum s-a menționat mai sus, de 1%.

Determinarea insolubilelor

O cantitate de probă de produs tehnic, cîntărită exact, echivalentă cu 10 g acid gama 100%, calculată după determinarea concentrației prin cuplare ($\%C_{ag}$, v. mai sus), se încălzește la fierbere pentru dizolvare în 275 g (250 ml) soluție Na_2CO_3 10%, apoi se filtrează amestecul pe un filtru cu diametrul mic ($D = 11$ cm), pe o hîrtie de filtru cîntărită în prealabil, se spală precipitatul pe filtru de două ori cu cîte 25 ml soluție Na_2CO_3 10%, apoi cu apă fierbinte, după care se usucă hîrtia cu precipitat la 105° și se cîntărește. Dacă s-au cîntărit (prin diferență) m_r g reziduu, conținutul procentual ($\%C_i$) de impurități insolubile în proba analizată va fi :

$$\%C_i = \frac{m_r}{10} \cdot 100 = 10\ m_r$$

Reziduul nu trebuie să depășească 0,4% din masa de produs 100%.

Determinarea solubilității acidului gama, criteriu al calității (purității) produsului tehnic

O cantitate de probă de produs tehnic, cîntărită exact, echivalentă cu 11,9625 g (0,05 moli) *acid gama* 100%, calculată după determinarea concentrației prin cuplare ($\%C_{ag}$, v. mai sus), se dizolvă prin încălzire pînă aproape de fierbere în 350 ml apă, cu adaos de 3 g Na_2CO_3, se tratează apoi soluția cu 13 ml acid clorhidric 36% și se încălzește 0,5 h la fierbere pentru eliminarea bioxidului de carbon. În continuare, amestecul se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat cu 500 ml, care se completează cu apă pînă la semn (la 20°), după care se agită (prin scuturare) 12 h la 20°, apoi se filtrează. Se iau 250 ml din filtrat, se neutralizează cu soluție Na_2CO_3 10% pînă la $pH = 7,5$, se mai adaugă încă 27,5 g (25 ml) soluție Na_2CO_3 10% și se titrează la 15—20° cu soluție 0,1 n sare de diazoniu a anilinei, pînă ce în aureola probei de control pe hîrtie de filtru (proba se pune peste cîteva cristale de clorură de sodiu pentru salifiere) nu mai apare o colorație la atingere cu soluție indicatoare de sare de diazoniu a anilinei (0,02 n).

Solubilitatea produsului tehnic analizat ($\%S$) se calculează cu relația :

$$\%S = \frac{0,023925 \cdot V' \cdot f'}{11,9625} \cdot \frac{500}{250} \cdot 100,$$

în care 0,023925 este masa [g] *acid gama* pur ($M = 239,25$) echivalentă cu 1 ml soluție 0,1 n de sare de diazoniu a anilinei ; V' — volumul [ml] soluției 0,1 n de diazoderivat consumat ; f' — factorul de corecție al concentrației soluției de diazoderivat.

Solubilitatea produsului chimic pur = 4%, iar cea a produsului tehnic (maximum admis) este de 7% în cazul pastei și 6% în cazul pulberii.

2.6.6.18. Determinarea cantitativă a acidului 6-amino-1-naftol-3-sulfonic (Acidul I). Produsul tehnic se prezintă ca pastă cu o concentrație de minimum 30% sau sub formă de pulbere cu o concentrație de minimum 90% și poate conține ca impurități acid 2-naftilamino-5, 7-disulfonic (*acid amino I*; maximum admis este de 1,5%) din care se și fabrică, acid 2-naftilamino-5-sulfonic (*acid D a h l*; maximum admis este de 1%) și acid 7-amino-1-naftol-3-sulfonic (*acid gama*; maximum admis este de 3%) [1].

Determinarea conținutului de acid I

Concentrația *acidului I* în produsul tehnic se determină prin cuplare cu sare de diazoniu a anilinei, în mediu apos alcalin de carbonat de sodiu, în condiții identice cu cele descrise pentru *acidul gama* la analiza precedentă (v. analiza 2.6.6.17).

Determinarea impurităților (produselor secundare)

Aprecierea conținutului de impurități ce pot exista în produsul tehnic (v. mai sus) se face cromatografic pe hîrtie, ca și la *acidul gama* tehnic, în condiții identice cu cele arătate la sinteza 2.6.6.12 (p. 137); singura deosebire de aici este la prepararea soluțiilor de comparație (etalon), pentru care se iau 0,045 g *acid amino I* pur, 0,03 g *acid D a h l* și pur respectiv 0,09 g *acid gama* pur (toate cantitățile sînt cîntărite exact), deoarece conținutul maxim admis al acestora în produsul tehnic (din care s-au luat 3 g pentru prepararea soluției de cromatografiat) este, așa cum s-a menționat mai sus, de 1,5%, 1% și respectiv 3%. Detectarea petelor de produse eluate se face pe baza fluorescenței acestora în lumină ultravioletă sau după colorațiile ce rezultă prin cuplare în urma stropirii cromatogramei cu

Tabelul 2.7

Caracteristicile cromatografice ale acidului 6-amino-1-naftol-3-sulfonic și ale impurităților care îl însoțesc în produsul tehnic

Compusul	R_f	Fluorescență în UV	Coloratia petelor după cuplare cu soluție de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei
Acid 6-amino-1-naftol-3-sulfonic (*Acid I*)	0,20	Albastră-violetă	Roșie-purpurie
Acid 2-amino-5,7-disulfonic (*acid amino I*)	0,18	Albastră-verzuie (deschisă)	Roșie-violacee
Acid 2-naftilamino-5-sulfonic (*Acid Dahl*)	0,71	Albastră	Violet-roșiatică
Acid 7-amino-1-naftol-3-sulfonic (*Acid gama*)	0,21	Albastră-violetă	Violetă

[1] Procentele de impurități sînt calculate față de *acid I* 100%.

soluție de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei. Intensitățile petelor corespunzătoare produselor secundare eluate din produsul tehnic nu trebuie să depășească intensitățile petelor de produse secundare eluate din soluțiile de comparație (etalon). Caracteristicile produselor eluate pot fi urmărite în tabelul 2.7.

Determinarea insolubilelor

Conținutul de impurități insolubile în soluție apoasă alcalină de Na_2CO_3, existente în produsul tehnic, se determină în condiții identice cu cele descrise la analiza precedentă (v. analiza 2.6.6.17).

Determinarea solubilității sării de sodiu a acidului I în soluție saturată de clorură de sodiu, criteriu al calității (purității) produsului tehnic

O cantitate de probă de produs tehnic, cîntărită exact, echivalentă cu 23,925 g (0,1 mol) *acid I* 100%, calculată după determinarea concentrației prin cuplare, se dizolvă într-o soluție formată din 10 g $NaHCO_3$ în 200 ml apă, soluția rezultată se introduce într-un balon *Erlenmeyer* de 1 l, marcat cu semne la volumul de 400 ml și la cel de 500 ml, se completează cu apă pînă la semnul de la 400 ml și se adaugă sub agitare 150 g NaCl (pură). Masa se agită 12 h la 20°, după care se completează cu soluție saturată de NaCl (26%) pînă la volumul de 500 ml, se agită încă 0,5 h, apoi se filtrează cristalele de produs formate. Se iau 250 ml din lichidul filtrat, se adaugă 22 g (20 ml) soluție Na_2CO_3 10% și se titrează la 15° cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a anilinei pînă ce în aureola probei de control pe hîrtie de filtru (proba se pune peste cîteva cristale de clorură de sodiu pentru salifiere) nu mai apare o coloratie la atingere cu soluție indicatoare de sare de diazoniu a anilinei (0,02 n).

Solubilitatea produsului tehnic analizat ($\%S$) se calculează cu relația:

$$\%S = \frac{0{,}023925 \cdot V \cdot f}{23{,}925} \cdot \frac{500}{250} \cdot 100,$$

în care 0,023925 este masa [g] de *acid I* pur ($M = 239{,}25$) echivalentă cu 1 ml soluție 0,1 n de sare de diazoniu a anilinei; V — volumul [ml] soluției 0,1 n de diazoderivat consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de diazoderivat.

2.6.6.19. **Determinarea cantitativă a acidului 2-hidroxi-3-naftoic (Acidul BON).** Produsul tehnic conține ca impuritate 2-naftol, materia primă din care se prepară *acidul BON*.

O cantitate de circa 18,8 g produs pastă cîntărită exact (m_1), se dizolvă în 102 ml soluție NaOH 1 n ($\approx 4\%$), soluția rezultată se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 1 l, care se completează apoi cu apă pînă la semn (*Soluția S*).

Determinarea conținutului global de acid BON și 2-naftol (impuritate)

Aceasta se poate face fie prin determinarea *cifrei de cuplare*, fie prin determinarea *cifrei de iod*.

a) *Determinarea cifrei de cuplare.* Se iau 100 ml din *solutia S*, se adaugă 110 g (100 ml) soluție Na_2CO_3 10%, se încălzește la 30° și se titrează cu soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei pînă ce în aureola probei de control pe hîrtie de filtru nu mai apare o coloratie la atingere cu soluție indicatoare de sare de diazoniu a 4-toluidinei (0,02 n).

Conținutul procentual global ($\%C_{b+n}$) de *acid BON* și 2-naftol în proba analizată, exprimat ca *acid BON*, se calculează cu relația :

$$\%C_{b+n} = \frac{0{,}018818 \cdot V \cdot f}{m_1} \cdot \frac{1000}{100} \cdot 100,$$

în care m_1 este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,018818 — masa [g] de acid *BON* pur ($M = 188{,}18$) echivalentă cu 1 ml soluție 0,1 n de sare de diazoniu a 4-toluidinei ; V — volumul [ml] soluției 0,1 n de diazoderivat consumat ; f — factorul de corecție al concentrației soluției de diazoderivat.

b) *Determinarea cifrei de iod*. Se iau 50 ml de *soluție S*, care se acidulează cu soluție diluată de HCl pînă la reacție slab pozitivă pe *hîrtie roșu Congo*, apoi se adaugă 10 g Na_2CO_3 (pur) și la 25° se scutură amestecul, cînd cea mai mare parte din bicarbonatul de sodiu se dizolvă. În continuare se titrează amestecul la 25° cu soluție de iod 0,1 n, adăugînd cîte 5 ml odată (se controlează dispariția reacției pozitive pe *hîrtie iodamidonată* înainte de adăugarea unei noi porții de 5 ml de soluție de iod 0,1 n). Cînd excesul de iod persistă și după 10 min de menținere după adăugarea ultimei porții de soluție de iod 0,1 n se mai adaugă încă 10 ml din aceasta, apoi după încă 10 min se titrează excesul de iod cu soluție de acid arsenios 0,1 n în prezență de amidon drept indicator (se adaugă 2—3 ml soluție de amidon 0,5% spre sfîrșitul titrării), pînă la dispariția culorii albastre a amestecului.

Conținutul procentual global ($\%C_{b+n}$) de *acid BON* și 2-naftol în proba analizată, exprimat ca *acid BON*, se calculează cu relația

$$\%C_{b+n} = \frac{0{,}009409\,(V_1 f_1 - V_2 f_2)}{m_1} \cdot \frac{1000}{50} \cdot 100,$$

în care m_1 este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,009409 — masa [g] de *acid BON* pur ($M = 188{,}18$) echivalentă cu 1 ml soluție de iod 0,1 n sau cu soluție de acid arsenios 0,1 n ; V_1 — volumul [ml] soluției de iod 0,1 n adăugat ; f_1 — factorul de corecție al concentrației soluției de iod ; V_2 — volumul [ml] soluției de acid arsenios 0,1 n consumat la titrarea excesului de iod ; f_2 — factorul de corecție al concentrației soluției de acid arsenios.

Determinarea conținutului de 2-naftol (impuritate)

O cantitate de circa 18,8 g produs pastă, cîntărită exact (m_2), se pastifică cu 50 ml apă și se dizolvă prin amestecare la 20° cu 110 ml soluție de NaOH 1 n (≈4%), apoi se adaugă 5 g sulfat de amoniu ; prin aceasta 2-naftolul prezent ca impuritate precipită, pe cînd *acidul BON* rămîne în soluție sub formă de sare de amoniu. Se separă 2-naftolul prin extracție cu eter etilic (de trei ori cu cîte 25 ml eter), apoi extractele unite se filtrează printr-un filtru mic uscat, se evaporă eterul, iar reziduul se dizolvă în 100 ml apă cu adăugare de soluție NaOH 1 n pînă la $pH \approx 7{,}5$, după care soluția se diluează cu apă pînă la volumul de 250 ml și se acidulează cu soluție diluată de HCl (10—15%) pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie roșu Congo*. În continuare, se adaugă 10 g $NaHCO_3$ și 2—3 ml soluție de amidon 0,5%, apoi se picură soluție de iod 0,1 n pînă ce apare o colorație slab albastră,

după care se mai adaugă încă 5 ml soluție de iod 0,1 n și se titrează excesul de iod cu soluție de acid arsenios 0,1 n pînă la dispariția culorii albastre.

Conținutul procentual ($\%C_n$) de 2-naftol în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_n = \frac{0{,}0072085(V'_1 \cdot f_1 - V'_2 \cdot f_2)}{m_2} \cdot 100,$$

în care m_2 este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,0072085 — masa [g] de 2-naftol pur ($M = 144{,}17$) echivalentă cu 1 ml soluție de iod 0,1 n sau cu 1 ml soluție de acid arsenios 0,1 n; V'_1 — volumul [ml] soluției de iod 0,1 n adăugat; f_1 — factorul de corecție al concentrației soluției de iod; V'_2 — volumul [ml] soluției de acid arsenios 0,1 n consumat la titrarea excesului de iod; f_2 — factorul de corecție al concentrației soluției de acid arsenios.

Conținutul procentual ($\%C_b$) de *acid BON* în produsul tehnic analizat, calculat pe baza determinărilor efectuate, va fi:

$$\%C_b = \%C_{b+n} - \frac{188{,}18}{144{,}17}\%C_n = \%C_{b+n} - 1{,}305\ \%C_n$$

2.6.6.20. **Determinarea cantitativă a naftolului AS (Azonaftol A).** Produsul tehnic se prezintă sub forma unui praf omogen, roz-gălbui, cu un conținut de minimum 96% *naftol AS* și de maximum 0,4% anilină liberă. Analiza constă în determinarea conținutului de anilină liberă și a conținutului de *naftol AS*.

Determinarea conținutului de anilină liberă

Aceasta se poate face prin diazotare, deoarece *naftolul AS* nu reacționează cu acidul azotos.

Modul de lucru. O cantitate de 5—6 g produs tehnic, cîntărită exact (m), se introduce într-un pahar de 100 ml, se adaugă 10 ml acid clorhidric 37% p.a. și 50 ml apă, se amestecă cu o baghetă timp de 5 min, apoi se adaugă 1 g KBr p.a. și se titrează la 15—20° cu o soluție de $NaNO_2$ 0,1 n. Sfîrșitul reacției se determină cu ajutorul *hîrtiei iodamidonate* (reacție pozitivă), cu un timp de menținere de 10 min de la ultima adăugare de soluție de nitrit; proba de control se pune printr-o hîrtie de filtru (reține precipitatul) așezată deasupra hîrtiei iodamidonate.

Conținutul procentual ($\%C_{a.l}$) de anilină liberă în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{a.l} = \frac{0{,}009313 \cdot V \cdot f}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,009313 — masa [g] de anilină pură ($M = 93{,}13$) echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,1 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,1 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

Determinarea conținutului de naftol AS

Metoda constă în hidroliza produsului, antrenarea cu vapori de apă a anilinei rezultate și dozarea acesteia prin diazotare.

Modul de lucru. Hidroliza *naftolului AS* se efectuează într-un aparat *Kjeldahl*, utilizat pentru distilarea amoniacului.

O cantitate de 3—3,5 g produs tehnic, cîntărită exact (m_1), se introduce într-un balon rotund, de 300 ml, se adaugă 100 ml soluție NaOH 20% și 50 ml apă, se pune în legătură balonul cu partea superioară a unui refrigerent așezat vertical, care are la partea inferioară un vas receptor (*Erlenmeyer*), de 1 litru și în care se află 100 ml soluție HCl 10%p.a., apoi se încălzește balonul (pe o sită de azbest). Dacă după 10 min de fierbere a amestecului nu are loc o solubilizare completă a masei, se mai introduc în balon (printr-o pîlnie de picurare) 30—40 ml apă. Hidroliza durează 3,5—4 h, la fierbere, păstrîndu-se în permanență constant nivelul lichidului din balon (se face un semn pe acesta la volumul de 150 ml) prin adăugare continuă de apă prin pîlnia de picurare. Spre sfîrșit se controlează calitativ prezența anilinei, în lichidul care distilă, cu soluție de hipoclorit de calciu sau de sodiu (Anilina dă o coloratie violacee, trecătoare, cu hipocloritul). Final, cînd operația este terminată (în lichidul care distilă nu mai există anilină), distilatul se trece cantitativ într-un pahar pentru diazotare (cu ~~pereți groși~~), ~~se răcește la 15—20°~~, se adaugă 2 g KBr p.a. și se titrează cu soluție $NaNO_2$ 0,5 n (Se folosește drept indicator *hîrtie iodamidonată*; timp de menținere 10 min).

Conținutul procentual ($\%C_{nAS}$) de *naftol AS* ($M = 263,3$) în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{nAS} = \left[\frac{0,13165 \cdot V \cdot f}{m_1} - \frac{263,3}{93,13} \cdot \%C_{a.l}\right] \cdot 100,$$

în care m_1 este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,13165 — masa [g] de *naftol AS* pur echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,5 n; V — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$; $\%C_{a.l}$ — conținutul procentual de anilină liberă în produsul tehnic analizat (v. determinarea de mai sus).

Dozarea *naftolului AS* se poate face și prin metoda cuplării, în soluție de piridină, cu sare de diazoniu a anilinei (clorură). Unele mici cantități de *acid BON*, prezent ca impuritate în produsul tehnic, se îndepărtează în prealabil deoarece și acestea reacționează cu sarea de diazoniu.

Modul de lucru. O cantitate de 0,3—0,4 g produs tehnic, cîntărită exact (m_2), se umezește cu 1—2 ml etanol, apoi se încălzește cu 5—7 ml soluție NaOH 1 n (circa 4%), se adaugă 50 ml apă și 2—3 picături de soluție de *fenolftaleină*, după care se trece un curent de CO_2 pînă la dispariția culorii roz a amestecului (*Acidul BON* rămîne în soluție ca sare monosodică, iar *naftolul AS* precipită). Se filtrează suspensia, iar precipitatul se spală pe filtru cu apă și se trece cantitativ într-un pahar (cu pereți groși) împreună cu hîrtia de filtru; se adaugă 50 ml piridină (p.f. = 120—140°) pentru solubilizarea *naftolului AS* și se titrează la 5° cu soluție 0,05 n de sare de diazoniu a anilinei. Sfîrșitul titrării se determină prin atingerea cu soluție alcalină de *acid H* a aureolei unei picături luată din masă și pusă pe hîrtie de filtru. Timpul de menținere este de 5 min de la ultima adăugare de soluție de sare de diazoniu.

Conținutul procentual ($\%C_{nAS}$) de *naftol AS* în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{nAS} = \frac{0{,}013165 \cdot V \cdot f}{m_2} \cdot 100,$$

în care m_2 este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,013165 — masa [g] de *naftol AS* pur echivalentă cu 1 ml soluție de sare de diazoniu a anilinei 0,05 n; V — volumul [ml] soluției de sare de diazoniu a anilinei 0,05 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de sare de diazoniu a anilinei.

Notă. Se compară rezultatele obținute prin cele două metode, pentru determinarea conținutului de naftol AS în produsul tehnic.

2.6.6.21. **Determinarea cantitativă a 2-aminoantrachinonei.** *Principiul metodei.* Se diazotează 2-aminoantrachinona cu acid nitrozilsulfuric în acid sulfuric concentrat, se hidrolizează diazoderivatul format, prin încălzirea acestuia în soluție apoasă acidă cu formare de 2-hidroxiantrachinonă, care se izolează prin filtrare, apoi se solubilizează ca sare de potasiu în soluție de hidroxid de potasiu, se filtrează de impurități insolubile, după care se precipită prin acidulare, se izolează prin filtrare, se spală cu apă și se usucă; din cantitatea de 2-hidroxiantrachinonă obținută se deduce cantitatea de 2-aminoantrachinonă existentă în produsul tehnic analizat.

Modul de lucru. Se cîntărește exact 1 g de 2-aminoantrachinonă, produs tehnic uscat și fin măcinat, se dizolvă în 30 g (16,3 ml) acid sulfuric 96% rece (într-un pahar de 50 ml), apoi se adaugă foarte încet și sub agitare 0,7 g $NaNO_2$ (pur) uscat și fin pulverizat, răcind paharul în care se lucrează într-o baie cu apă și gheață. După o menținere de 0,5 h în repaus a soluției acide aceasta se scurge cantitativ peste 100 ml apă, într-un pahar mai mare (500 ml), spălînd cu încă 100 ml apă pereții paharului în care s-a efectuat diazotarea; are loc degajare de oxizi de azot prin descompunerea acidului azotos provenit din excesul de nitrit de sodiu. În continuare, se încălzește încet amestecul pînă la fierbere, la 80° începînd degajarea de azot cu spumare; după o fierbere de cîteva minute spumarea încetează. Se continuă încălzirea la fierbere a masei încă 0,5 h, culoarea acesteia transformîndu-se treptat din brună-portocalie în galbenă (2-hidroxiantrachinonă în suspensie). Se completează cu apă amestecul pînă la volumul inițial, se răcește la 20° și se filtrează pe un filtru mic ($D = 7$ cm) pe care s-au așezat patru straturi de hîrtie de filtru cu pori mici. Se spală precipitatul pe filtru cu 100 ml apă, se scoate cantitativ filtratul acid din vasul de trompă (prin spălarea acestuia cu apă) și se păstrează (*). În continuare se toarnă în pîlnia de filtrare (atașată din nou la vasul de trompă, sub vid) 100 ml soluție KOH 0,5 n fierbinte (50—60°), împărțiți în cîteva porții, avînd loc dizolvarea ca sare de potasiu (roșie) a 2-hidroxiantrachinonei. Se scoate filtratul și se trece din nou (fierbinte) pe filtru pentru dizolvarea completă a resturilor de 2-hidroxiantrachinonă rămase, precum și pentru reținerea unor impurități insolubile care eventual au trecut prin hîrtia de filtru la prima filtrare, lichidul filtrat trebuind să fie roșu limpede, apoi se spală reziduul rămas pe filtru cu cantități mici de soluție KOH 0,5 n (nu cu apă) pînă ce lichidul care filtrează devine incolor. Filtratul se trece cantitativ din

vasul de trompă (prin spălare cu apă [1]) într-un pahar *Berzelius*, se încălzește la fierbere și se acidulează cu soluție acidă reținută la prima filtrare (*), astfel încît să se ajungă la reacție pozitivă pe *hîrtie roșu Congo*; precipită întreaga cantitate de 2-hidroantrachinonă, avînd o culoare galbenă ca lămîia. Suspensia răcită la 20° se filtrează pe un creuzet filtrant (Gooch nr. 2) căruia i se cunoaște tara, lichidul filtrat se întoarce de încă două ori pe filtru pentru a deveni limpede, se spală precipitatul pe filtru cu circa 300 ml apă, se usucă la 110° pînă la greutate constantă și se cîntărește, calculîndu-se prin diferență masa 2-hidroxiantrachinonei, m_h [g].

Conținutul procentual ($\%C_{2-aa}$) de 2-aminoantrachinonă ($M = 223{,}23$) în proba analizată, calculată în funcție de masa (m_h) 2-hidroxiantrachinonei ($M = 224{,}22$), va fi :

$$\%C_{2-aa} = \frac{223{,}23}{224{,}22} m_h \cdot 100 = 99{,}558\ m_h$$

2.7 ANALIZE DIVERSE

În acest capitol sînt prezentate analize de diverși intermediari aromatici, precum și analize referitoare la unii compuși organici de altă natură, uzuali în tehnologia de sinteză a coloranților.

2.7.1. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A CLORURII DE BENZOIL

Analiza produsului tehnic constă în determinarea densității (cu picnometru), a conținutului de clorură de benzoil pură și a conținutului de clor în nucleu.

Conținutul de clorură de benzoil pură se poate determina prin două metode : a) prin hidroliza produsului în soluție alcalină și determinarea cantitativă a ionului de clor format ; b) prin reacția produsului cu anilina, ce duce la formarea benzanilidei, care se izolează și din cantitatea obținută se deduce cantitatea de clorură de benzoil pură din proba analizată.

Determinarea conținutului de clorură de benzoil

a) *Metoda prin hidroliză*. Într-un balon de 200—250 ml, cu fundul rotund se introduc 15—20 ml soluție NaOH 15%, lipsită de ioni Cl^-, apoi se adaugă 0,2—0,3 g produs tehnic, cîntărite exact (m_1) cu ajutorul unei pipete *Lunge-Ray*. Se montează la balon un refrigerent ascendent de 45—50 cm lungime și se încălzește la fierbere amestecul timp de 15—20 min, apoi se răcește la 20° conținutul balonului, se spală cu apă (cu o pipetă) tubul interior al refrigeratorului și se demontează refrigerentul. Se neutralizează lichidul din balon cu acid azotic diluat (circa 30%) pînă la reacție negativă față de *fenolftaleină*, se adaugă și un mic exces de acid, după care conținutul balonului se trece cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 250 ml. În continuare, se adaugă dintr-o biuretă 50 ml soluție $AgNO_3$ 0,1 n, se astupă balonul cu un dop și se agită cu intermitență pînă ce clorura de argint formată se aglomerează, iar soluția de deasupra devine transparentă. Se completează conținutul balonului cu apă pînă la semn, se agită

[1] Volumul final ajunge la circa 300 ml.

pentru uniformizare, apoi se filtrează printr-un filtru uscat; primii 10 ml de lichid care trec ca filtrat se aruncă. Se iau 50 ml din lichidul filtrat care se reține, se adaugă 1—2 ml soluție de alaun feric amoniacal 10% (indicator) și se titrează excesul de ioni de argint cu soluție NH_4SCN 0,1 n pînă la apariția unei colorații roșii.

Conținutul procentual ($\%C_{cb}$) de clorură de benzoil pură în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{cb} = \frac{0{,}014057\,(V_1 f_1 - 5V_2 f_2)}{m_1} \cdot 100,$$

în care m_1 este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,014057 — masa [g] de clorură de benzoil pură ($M = 140{,}57$) echivalentă cu 1 ml soluție de $AgNO_3$ 0,1 n; V_1 — volumul [ml] soluției de $AgNO_3$ 0,1 n adăugat (50 ml); f_1 — factorul de corecție al concentrației soluției de $AgNO_3$; V_2 — volumul [ml] soluției de NH_4SCN 0,1 n consumat pentru titrarea excesului de ioni Ag^+ din 50 ml de lichid filtrat (se înmulțește cu 5 pentru a raporta consumul soluției de NH_4SCN 0,1 n la volumul balonului cotat, de 250 ml); f_2 — factorul de corecție al concentrației soluției de NH_4SCN.

b) *Metoda prin benzoilarea anilinei.* Într-un balon de 250 ml se introduc circa 2 g de clorură de benzoil (produs tehnic), cîntărită exact (m_2) și se adaugă 50 ml benzen anhidru. La soluția rezultată se adaugă sub agitare o soluție formată din 4 g anilină anhidră în 25 ml benzen anhidru, se montează la balon un refrigerent ascendent și se încălzește conținutul balonului 3 h pe o baie de apă la fierbere, apoi se răcește la 20° și se neutralizează cu soluție NaOH 0,1 n pînă la reacție pozitivă față de *fenolftaleină*. Se montează la balon refrigerentul descendent și se încălzește pentru antrenarea excesului de anilină și a benzenului cu vapori de apă[1]; benzanilida formată precipită. Se transvazează cantitativ suspensia apoasă din balon (prin spălare cu apă) într-un pahar, se adaugă apă pînă la volumul de 300 ml și se agită 1 h la 15°, apoi se filtrează pe un creuzet filtrant (Gooch nr. 3) căruia i se cunoaște tara, se spală precipitatul pe filtru de trei ori cu cîte 25 ml apă, se usucă la 100° pînă la greutate constantă, se cîntărește și se calculează prin diferență masa benzanilidei obținută (m_b).

Conținutul procentual ($\%C'_{cb}$) de clorură de benzoil pură ($M = 140{,}57$) în proba analizată (m_2), calculat în funcție de masa (m_b) benzanilidei obținută ($M = 197{,}24$), va fi:

$$\%C'_{cb} = \frac{140{,}57}{197{,}24} \cdot \frac{1{,}008\,m_b}{m_2} \cdot 100 = 71{,}838\frac{m_b}{m_2},$$

în care 1,008 este un coeficient de corecție pentru pierderile de benzanilidă ce au loc prin solubilizare.

Determinarea conținutului de clor în nucleu

Se determină conținutul total de clor ($\%C_t$) în catena laterală și în nucleu după *metoda Stepanov* (v. cap. 2.2.2), din care se scade conținutul de clor ($\%C_{cat}$) din catena laterală calculat prin metoda hidrolizei:

$$\%C_{cat} = \frac{35{,}453}{140{,}57} \cdot \%C_{cb} = 0{,}2522 \cdot \%C_{cb}).$$

[1] Masa din balon trebuie să fie în permanență slab alcalină în timpul antrenării.

Conținutul procentual de clor în nucleu ($\%C_n$) în produsul tehnic analizat va fi :

$$\%C_n = \%C_t - 0{,}2522\ \%C_{cb}$$

2.7.2. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A BENZALDEHIDEI

Metoda de dozare a produsului tehnic se bazează pe proprietatea benzaldehidei de a reacționa cantitativ cu clorhidratul de hidroxilamină, cu formare de oximă și eliberare de acid clorhidric, care se titrează apoi cu o soluție de hidroxid de sodiu de concentrație cunoscută, în prezență de *albastrul de bromfenol* [1] drept indicator :

$$C_6H_5CH{=}O + Cl^- [H_3\overset{+}{N}{-}OH] \rightarrow C_6H_5C{=}NOH + H_2O + HCl$$

Se cîntărește cu precizie, pe o balanță analitică, un balon *Erlenmeyer* de 200 ml, cu dop rodat, în care s-au introdus în prealabil 15 ml soluție apoasă 20% de clorhidrat de hidroxilamină, 20 ml etanol 95% și 20 ml apă, apoi se introduc rapid 2 ml de benzaldehidă (produs tehnic), se închide balonul cu dopul rodat, se agită pentru solubilizare și se lasă în repaus amestecul 40 de minute. Se cîntărește balonul și prin diferență se calculează cantitatea exactă de probă luată pentru analiză (m). În continuare se adaugă cinci picături de soluție indicatoare de *albastru de bromfenol* (0,1% în apă) și se titrează conținutul balonului cu soluție de NaOH 0,1 n pînă la apariția unei colorații albastre. În paralel se efectuează o *probă oarbă*, fără benzaldehidă, introducînd într-un balon *Erlenmeyer* de 200 ml, cu dop rodat, 15 ml soluție apoasă 20% de clorhidrat de hidroxilamină, 20 ml etanol 95 % și 20 ml apă și titrînd amestecul cu soluție de NaOH 0,1 n, după ce s-au adăugat în prealabil 5 ml de soluție indicatoare de *albastru de bromfenol*.

Conținutul procentual ($\%C_b$) de bezaldehidă pură în proba analizată se calculează cu relația :

$$\%C_b = \frac{0{,}010613 \cdot (V_1 - V_2)\, f}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,010613 — masa [g] de benzaldehidă pură ($M = 106{,}13$) echivalentă cu 1 ml soluție de NaOH 0,1 n ; V_1 — volumul [ml] soluției de NaOH 0,1 n consumat la titrarea probei analizate ; V_2 — volumul [ml] soluției de NaOH 0,1 n consumat la titrarea *probei oarbe* ; f — factorul de corecție al concentrației soluției de NaOH.

2.7.3. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A ACIDULUI SALICILIC

Conținutul de *acid salicilic* în produsul tehnic se determină prin titrare cu o soluție de hidroxid de sodiu de concentrație cunoscută.

O cantitate de circa 3 g produs tehnic, cîntărită exact (m), se dizolvă în 100 ml etanol 95% într-un balon *Erlenmeyer* de 250 ml, apoi se titrează la 20° soluția rezultată cu soluție de NaOH 0,5 n (lipsită de carbonat de sodiu), în prezență de *fenolftaleină* drept indicator.

---

[1] Este indiferent față de clorhidratul de hidroxilamină.

Concentrația procentuală ($\%C_{as}$) de *acid salicilic* pur în proba analizată se calculează cu relația :

$$\%C_{as} = \frac{0{,}06906 \cdot V \cdot f}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei analizate ; 0,06906 — masa [g] de acid salicilic pur ($M = 138{,}12$) echivalentă cu 1 ml soluție NaOH 0,5 n ; V — —volumul [ml] soluției de NaOH 0,5 n consumat ; f — factorul de corecție al concentrației soluției de NaOH.

Conținutul de *acid salicilic* în produsul tehnic se poate determina și prin metoda bromometrică, ca la fenol (v. analiza 2.6.4.2). În cazul în care produsul tehnic conține și cantități mici de fenol (ca impuritate), atunci se dizolvă proba ce trebuie analizată într-o soluție apoasă de $NaHCO_3$ și se antrenează fenolul cu vapori de apă (prin încălzirea la fierbere a amestecului), apoi se trece la dozarea bromometrică a *acidului salicilic*. Fenolul antrenat se dozează tot bromometric.

2.7.4. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A ANHIDRIDEI FTALICE

Analiza produsului tehnic constă în determinarea punctului de topire, a conținutului de anhidridă ftalică și a conținutului de acid ftalic (impuritate).

Determinarea conținutului de anhidridă ftalică

Se determină prin titrare cu soluție de NaOH de concentrație cunoscută conținutul global de anhidridă ftalică și acid *orto*-ftalic (eventual și alte impurități acide), în prezență de *fenolftaleină* drept indicator. O altă probă se tratează cu metanol pentru transformarea anhidridei ftalice în *orto*-dimetilftalat, iar acidul *orto*-ftalic (care nu se esterifică cu metanol în condițiile metodei) se titrează, de asemenea, cu soluție de NaOH de concentrație cunoscută și în prezență de *fenolftaleină* drept indicator. Prin diferență se calculează apoi conținutul de anhidridă ftalică în produsul tehnic analizat.

Modul de lucru. Se cîntăresc exact două probe de produs tehnic fin pulverizat, cîte aproximativ 1,2 g fiecare (m_1 și m_2).

O primă probă de produs tehnic (m_1) se dizolvă la cald în 80 ml apă proaspăt fiartă, într-un balon *Erlenmeyer* de 150 ml, apoi se astupă balonul cu un dop prevăzut cu un tub umplut cu NaOH pentru a împiedica pătrunderea de CO_2 din atmosferă, se lasă soluția rezultată să se răcească la 20° și în continuare se titrează cu soluție de NaOH 0,5 n în prezență de *fenolftaleină* (indicator). Soluția de NaOH pentru titrare nu trebuie să conțină Na_2CO_3! Pentru îndepărtarea urmelor de Na_2CO_3 eventual prezent se tratează soluția de NaOH cu o soluție de $BaCl_2$, se lasă să se decanteze $BaCO_3$ precipitat, apoi se ia lichidul limpede separat prin filtrare și i se determină titrul cu soluție de H_2SO_4 0,5 n în prezență de *fenolftaleină*.

Conținutul procentual total ($\%C_t$) de anhidridă ftalică și acid *orto*-ftalic, exprimat ca anhidridă ftalică ($M = 148{,}12$), se calculează cu relația :

$$\%C_t = \frac{0{,}03703\, V_1 \cdot f}{m_1} \cdot 100,$$

în care m_1 este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,03703 — masa [g] de anhidridă ftalică pură echivalentă cu 1 ml soluție de NaOH 0,5 n; V_1 — volumul [ml] soluției de NaOH 0,5 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de NaOH.

Cea de a doua probă de produs tehnic (m_2) se amestecă cu 20 ml metanol anhidru într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent, se încălzește la fierbere cu un reflux moderat timp de 1 h, apoi se răcește la 20°, se diluează amestecul cu apă proaspăt fiartă pînă la volumul de 70 ml și se titrează cu soluție de NaOH 0,5 n.

Conținutul procentual ($\%C_{aof}$) de acid *orto*-ftalic și alte impurități acide în proba analizată, exprimat ca anhidridă ftalică, se calculează cu relația

$$\%C_{aof} = \frac{0{,}03703 \cdot V_2 f}{m_2} \cdot 100,$$

în care m_2 este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,03703 — masa [g] de anhidridă ftalică pură echivalentă cu 1 ml soluție NaOH 0,5 n; V_2 — volumul [ml] soluției de NaOH 0,5 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de NaOH.

Conținutul procentual de anhidridă ftalică ($\%C_{anh.ft}$) în produsul tehnic analizat va fi:

$$\%C_{anh.ft} = \%C_t - \%C_{aof}$$

Determinarea conținutului de acid orto-ftalic ce însoțește ca impuritate anhidrida ftalică în produsul tehnic se poate face pe baza solubilității lor diferite în benzen: anhidrida ftalică se dizolvă bine în benzen, pe cînd acidul *orto*-ftalic este practic insolubil în acesta.

O cantitate de circa 5 g produs tehnic, fin pulverizat, se cîntărește exact (m_3) și se amestecă cu 35—40 ml benzen la 50—60° într-un pahar de 50 ml, apoi se filtrează printr-un filtru de hîrtie uscat, iar reziduul se spală bine pe filtru cu benzen fierbinte (cca 200—250 ml împărțiți în 6—7 porții) La sfîrșitul spălării reziduului rămas pe filtru trebuie ca o picătură din ultimul lichid care filtrează să nu lase reziduu prin evaporare (testul se efectuează pe o sticlă de ceas). Hîrtia de filtru împreună cu reziduul se trece într-un balon *Erlenmeyer*, se adaugă 50 ml apă fierbinte proaspăt fiartă și se titrează la cald soluția rezultată cu soluție de NaOH 0,1 n (fără conținut de Na_2CO_3!), în prezență de *fenolftaleină* (indicator).

Concentrația procentuală ($\%C_{aof}$) de acid *orto*-ftalic în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{aof} = \frac{0{,}0083065 \cdot V'f'}{m_3} \cdot 100,$$

în care m_3 este masa [g] probei luată pentru analiză; 0,0083065 — masa [g] de acid *orto*-ftalic pur echivalentă cu 1 ml soluție NaOH 0,1 n; V' — —volumul [ml] soluției de NaOH 0,1 n consumat; f' — factorul de corecție al concentrației soluției de NaOH.

2.7.5. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A ANHIDRIDEI ACETICE

Dintre cele cîteva metode existente de dozare a anhidridei acetice se prezintă în continuare două, care sînt aplicate mai des.

Metoda I

O metodă se bazează pe descompunerea acidului oxalic de către anhidrida acetică în prezență de oxalat acid de piridiniu (catalizator), conform ecuației:

$$\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} + (CH_3CO)_2O \rightarrow CO + CO_2 + 2CH_3COOH$$

Excesul de acid oxalic adăugat se titrează apoi cu soluție de permanganat de potasiu de concentrație cunoscută. După consumul de acid oxalic se calculează conținutul de anhidridă acetică în proba analizată.

Modul de lucru. O cantitate de aproximativ 0,6 g acid oxalic anhidru, cîntărită exact (m), se introduce într-un balon *Erlenmyer* de 150 ml cu dop rodat, apoi se adaugă circa 0,6 g anhidridă acetică tehnică, cîntărită exact (m_1) cu ajutorul unei pipete *Lunge-Ray* și 1—2 ml piridină anhidră. Se astupă balonul cu dopul rodat, se răcește la 20° într-o baie cu apă rece timp de 5 min, după care se încălzește timp de 10—15 min în baie cu apă caldă. În continuare, se adaugă la conținutul balonului 50—75 ml apă, 10 ml soluție H_2SO_4 20%, se încălzește masa la 60—70° și se titrează cu soluție $KMnO_4$ 0,1 n pînă la apariția unei colorații slab roze.

Conținutul procentual ($\%C_{aa}$) de anhidridă acetică în proba analizată se calculează cu relația:

$$\%C_{aa} = \frac{0{,}0051045\left(\frac{m}{0{,}004502} - V \cdot f\right)}{m_1} \cdot 100,$$

în care m_1 este masa [g] probei de anhidridă acetică tehnică luată pentru analiză; 0,0051045 — masa [g] de anhidridă acetică pură ($M = 102{,}09$) echivalentă cu 1 ml soluție de $KMnO_4$ 0,1 n; m — masa [g] de acid oxalic adăugat; 0,004502 — masa [g] de acid oxalic pur ($M = 90{,}04$) echivalentă cu 1 ml soluție de $KMnO_4$ 0,1 n; V — volumul [ml] soluției de $KMnO_4$ 0,1 n consumat pentru titrarea excesului de acid oxalic; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $KMnO_4$.

Notă. Un litru de soluție $KMnO_4$ 0,1 n trebuie să conțină 1/50 moli $KMnO_4$ dacă oxidarea cu acesta se efectuează în mediu acid și poate să oxideze 0,05 mol acid oxalic, care este echivalent cu 0,05 mol anhidridă acetică.

Metoda II

O altă metodă de dozare a anhidridei acetice se bazează pe reacția acestea cu 3-nitroanilina (pe care o N-acetilează), iar excesul de 3-nitroanilină adăugat se titrează apoi cu soluție de nitrit de sodiu de concentrație cunoscută.

Modul de lucru. Într-un balon *Erlenmeyer* de 100 ml cu dop rodat se introduc 80 ml CH_3COOH și circa 4 g de 3-nitroanilină pură, cîntărită exact (m'), apoi se adaugă circa 2 g anhidridă acetică tehnică, cîntărită exact (m_2) cu ajutorul unei pipete *Lunge-Ray*. Se astupă balonul cu dopul rodat și se agită 0,5 h la 20°, după care se trece cantitativ conținutul balonului prin spălare cu apă într-un pahar, se mai adaugă apă pentru a aduce amestecul la volumul de 600—700 ml, se introduc și bucățele de gheață pentru răcire la 10—12°, se adaugă 30 ml acid clorhidric 36% și se titrează excesul de 3-nitroanilină cu soluție de $NaNO_2$ 0,5 n (indicator *hîrtie iodamidonată*, cu timp de menținere de 1 min). În paralel se titrează o *probă oarbă*, lucrînd în aceleași condiții și cu aceleași cantități de substanțe, dar fără anhidridă acetică.

Conținutul procentual ($\%C_{aa}$) de anhidridă acetică în proba analizată se calculează cu relația :

$$\%C_{aa} = \frac{0{,}051045\left(\frac{m'}{m''}V'' - V'\right)\cdot f}{m_2}\cdot 100,$$

în care m_2 este masa [g] probei de anhidridă acetică tehnică luată pentru analiză ; 0,051045 — masa [g] de anhidridă acetică pură ($M = 102{,}09$) echivalentă cu 1 ml soluție de $NaNO_2$ 0,5 n ; m' — masa [g] de 3-nitroanilină adăugată la proba analizată ; m'' — masa [g] de 3-nitroanilină adăugată la *proba oarbă* ; V'' — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat la titrarea 3-nitroanilinei din proba oarbă ; V' — volumul [ml] soluției de $NaNO_2$ 0,5 n consumat la titrarea excesului de 3-nitroanilină din proba analizată f — factorul de corecție al concentrației soluției de $NaNO_2$.

Determinarea conținutului de fracțiune care distilă în intervalul 136—141°

Această determinare se efectuează într-un aparat *Engler* pentru distilare. În balonul aparatului se introduc 100 ml anhidridă acetică tehnică, măsurați cu un cilindru și se asamblează aparatul. Rezervorul cu mercur al termometrului (are scala gradată cu diviziuni de 0,2°) se coboară puțin mai jos de orificiul lateral prin care distilă vaporii de produs. Cilindrul gradat în care se adună distilatul se cufundă într-un pahar cu apă a cărui temperatură trebuie să fie de maximum 14—16°. Se încălzește balonul cu o asemenea intensitate încît prima picătură de distilat să cadă în cilindrul de recepție după 5—10 min din momentul începerii fierberii. Momentul căderii primei piçături de distilat se marchează ca început al distilării, după care cilindrul de recepție se așează în așa fel încît capătul refrigerentului să fie în contact cu peretele interior al cilindrului, astfel încît lichidul distilat să se prelingă pe acesta. Se reglează intensitatea încălzirii în așa fel, încît lichidul să distile cu o viteză de 4—5 ml pe minut, se notează volumul distilatului la 136° și se încălzește masa pînă ce temperatura vaporilor ajunge la 141°, după care se îndepărtează becul încălzitor, se lasă să se scurgă resturile de distilat din refrigerent în cilindrul colector și se calculează prin diferență volumul distilatului care a fost cules între temperaturile de 136° și 141°.

2.7.6. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A ACIDULUI OXALIC

Analiza produsului tehnic pentru stabilirea conținutului de acid oxalic cristalizat ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$; $M = 126{,}08$) se poate face prin două metode: a) prin titrare cu soluție de permanganat de potasiu; b) prin titrare cu soluție de hidroxid de sodiu.

a) Metoda prin titrare cu soluție de permanganat de potasiu

$$5C_2H_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

O cantitate de circa 1,6 g produs tehnic, cîntărită exact (m), se introduce într-un balon cotat de 250 ml, se dizolvă în apă și se completează balonul cu apă pînă la semn. Se iau 25 ml din soluția astfel preparată, se acidulează cu 5 ml acid sulfuric 96%, se încălzește amestecul la 75—80° și se titrează cu soluție $KMnO_4$, 0,1 n [1] pînă la apariția unei colorații roz persistentă.

Conținutul procentual ($\%C_{a.o}$) de acid oxalic cristalizat în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{a.o} = \frac{0{,}006304 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{250}{25} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei de produs tehnic luată pentru analiză; 0,006304 — masa [g] de acid oxalic cristalizat echivalentă cu 1 ml soluție $KMnO_4$ 0,1 n; V — volumul [ml] soluției de $KMnO_4$ 0,1 n consumat; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $KMnO_4$.

b) Metoda prin titrare cu soluție de hidroxid de sodiu

$$(COOH)_2 + 2NaOH \rightarrow (COONa)_2 + 2H_2O$$

Se iau 25 ml din soluția de acid oxalic preparată așa cum se descrie mai sus și se titrează cu soluție de NaOH 0,1 n, în prezență de *fenolftaleină* drept indicator.

Conținutul procentual ($\%C_{a.o.}$) de acid oxalic în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{a.o.} = \frac{0{,}006304 \cdot V' \cdot f'}{m} \cdot \frac{250}{25} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei de produs tehnic luată pentru analiză; 0,006304 — masa [g] de acid oxalic cristalizat echivalentă cu 1 ml soluție de NaOH 0,1 n; V' — volumul [ml] soluției de NaOH 0,1 n consumat; f' — factorul de corecție al concentrației soluției de NaOH.

2.7.7. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A SULFATULUI ACID DE HIDRAZINĂ

În cele ce urmează se prezintă trei metode de analiză a produsului tehnic, pentru stabilirea conținutului de sulfat acid de hidrazină ($H_2N—NH_2 \cdot H_2SO_4$;

[1] Conține 1/50 mol $KMnO_4$/l.

$M = 130{,}12$) : a) prin titrare cu soluție de iodat de potasiu ; b) prin titrare cu soluție de iod ; c) prin titrare cu soluție de bromură-bromat de potasiu.

a) Metoda prin titrare cu soluție de iodat de potasiu

$$3H_2N{-}NH_2 + 2KJO_3 \rightarrow 3N_2 + 2KJ + 6H_2O$$

$$5KJ + KJO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3J_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Într-un flacon de 300 ml, cu dop rodat, se introduce o probă de produs tehnic de circa 0,7 g, cîntărită exact (m), apoi se adaugă 50 ml apă distilată, fiartă și răcită (pentru eliminarea oxigenului) și se potrivește un $pH = 6-7$ prin adăugare de puțină soluție NaOH 10% pînă la solubilizarea completă a produsului (se formează sulfat neutru de hidrazină, mai solubil). În continuare, se adaugă 20 ml soluție H_2SO_4 5 n și 50 ml soluție KIO_3 0,6 n (0,1 m), se închide flaconul și se lasă în repaus 5 min la întuneric, apoi se adaugă 5 g KJ, se agită cîteva minute și se titrează iodul rezultat cu soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n pînă la o colorație slab gălbuie, după care se adaugă 2 ml soluție de amidon 0,5% și se continuă titrarea pînă la dispariția colorației albastre.

Conținutul procentual ($\%C_{s.h}$) de sulfat acid de hidrazină în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{s.h} = \frac{0{,}019518\left(V_1 \cdot f_1 - \frac{V_2 \cdot f_2}{6}\right)}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,019518 — masa [g] de sulfat acid de hidrazină echivalentă cu 1 ml soluție KJO_3 0,6 n ; V_1 — volumul soluției de KJO_3 0,6 n adăugat (50 ml) ; f_1 — factorul de corecție al concentrației soluției de KJO_3 ; V_2 — volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat la titrarea iodului rezultat sub acțiunea excesului de KIO_3 și a acidului sulfuric asupra iodurii de potasiu ; f_2 — factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$.

b) Metoda prin titrare cu soluție de iod

$$H_2N{-}NH_2 \cdot H_2SO_4 + 2J_2 + 6NaHCO_3 \rightarrow N_2 + 4NaJ + Na_2SO_4 + 6CO_2 + 3H_2O$$

Se amestecă într-un pahar o probă de produs tehnic de circa 5 g, cîntărită exact (m), cu 300 ml apă distilată, fiartă și răcită, apoi se adaugă treptat, sub agitare, 5 g $NaHCO_3$ p.a. (pericol de spumare) ; sulfatul acid de hidrazină, greu solubil, se transformă în sulfat neutru, mai solubil, apoi rezultă hidrazină liberă. După solubilizare se trece soluția cantitativ (prin spălarea paharului cu apă distilată) într-un balon cotat de 500 ml, care se completează apoi cu apă pînă la semn. Se iau cu o pipetă 25 ml din soluția astfel preparată și se introduc într-un pahar, se adaugă 2—3 ml soluție de amidon 0,5% și se titrează cu soluție de iod 0,1 n pînă la apariția culorii albastre, care trebuie să persiste 4—5 min.

Conținutul procentual ($\%C_{s.h}$) de sulfat acid de hidrazină în proba analizată se calculează cu relația :

$$\%C_{s\cdot h} = \frac{0{,}003253 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{500}{25} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,003253 — masa [g] de sulfat acid de hidrazină echivalentă cu 1 ml soluție de iod 0,1 n ; V — volumul [ml] soluției de iod 0,1 n consumat ; f — factorul de corecție al concentrației soluției de iod.

Notă. Într-o altă variantă de dozare, la cei 25 ml soluție alcalină de hidrazină se adaugă soluție de iod 0,1 n în exces (100 ml), se lasă 10 min în repaus la întuneric, apoi se acidulează cu soluție de HCl pînă la $pH = 3$ și se titrează excesul de iod cu soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n ; spre sfîrșit, cînd colorația amestecului devine slab gălbuie, se adaugă 2—3 ml soluție de amidon 0,5% și se continuă titrarea pînă la dispariția coloraței albastre.

Conținutul procentual ($\%C_{s.h}$) de sulfat acid de hidrazină în proba analizată se calculează cu relația :

$$\%C_{s.h} = \frac{0{,}003253\,(100 \cdot f - V' \cdot f')}{m} \cdot \frac{500}{25} \cdot 100,$$

în care V_1 este volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat ; f' — factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$; m, 0,003253 și f au aceleași semnificații ca la analiza de mai sus.

c) Metoda prin titrare cu soluție de bromură-bromat de potasiu

$$3H_2N{-}NH_2 \cdot H_2SO_4 + 2KBrO_3 + 10KBr + 12HCl \rightarrow 3N_2 + 12HBr + 6HCl + 6KCl + 3K_2SO_4 + 6H_2O$$

Se dizolvă o probă de produs tehnic de circa 0,5 g, cîntărită exact (m), în 50 ml apă distilată, fiartă și răcită, se adaugă 50 ml acid clorhidric 37% și două picături de soluție sulfurică 0,2% de acid indigomonosulfonic [1] și se titrează cu soluție de bromută-bromat de potasiu 0,5 n pînă la decolorarea amestecului ; în timpul titrării masa se agită energic. Final, se mai adaugă încă o picătură de soluție de indicator pentru a verifica dacă în amestec există într-adevăr un mic exces de bromat, care face ca masa să se mențină incoloră.

Conținutul procentual ($\%C_{s.h}$) de sulfat acid de hidrazină în proba analizată se calculează cu relația :

$$\%C_{s.h} = \frac{0{,}016265 \cdot V \cdot f}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,016265 — masa [g] de sulfat acid de hidrazină echivalentă cu 1 ml soluție de bromură-bromat

[1] Se prepară sulfonînd 1 g indigo prin încălzire la 40—50°, timp de 5 h, cu 6 ml acid sulfuric 100%, apoi masa se diluează cu apă pînă la volumul de 50 ml. În locul acestui indicator se poate folosi soluția apoasă 0,1% de *roșu de metil*.

de potasiu 0,5 n ; V — volumul [ml] soluției de bromură-bromat de potasiu 0,5 n consumat ; f — factorul de corecție al concentrației soluției de bromură-bromat de potasiu.

2.7.8. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A CARBONATULUI ACID DE AMINOGUANIDINĂ

Analiza produsului tehnic, pentru stabilirea conținutului în carbonat acid de aminoguanidină ($H_2N-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH-NH_2 \cdot H_2CO_3$; $M = 136$) se face prin titrare cu iodat de potasiu, conform următoarei succesiuni de reacții :

$$H_2N-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH-NH_2 \cdot H_2CO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-NH_2 + NH_3 + CO_2$$

Semicarbazidă

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-NH_2 + NH_3 + H_2O + H_2SO_4 \rightarrow H_2N-NH_2 \cdot H_2SO_4 +$$
$$+ CO_2 + (NH_4)_2SO_4$$
$$3H_2N-NH_2 + 2KJO_3 \rightarrow 3N_2 + 2KJ + 6H_2O$$
$$5KJ + KJO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3J_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$
$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Într-un flacon de 300 ml, cu dop rodat, se introduce o probă de produs tehnic de 0,8 g, cîntărită exact (m), apoi se adaugă 50 ml apă distilată fiartă și răcită, 30 ml soluție H_2SO_4 5 n și 50 ml soluție KIO_3 0,6 n (0,1 m). Se închide flaconul și se lasă în repaus 5 min la întuneric, după care se adaugă 5 g KJ, se agită cîteva minute și se titrează iodul rezultat cu soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n pînă la o coloratie slab gălbuie, apoi se adaugă 2 ml soluție de amidon 0,5% și se continuă titrarea pînă la dispariția coloratiei albastre.

Conținutul procentual ($\%C_{c.a}$) de carbonat acid de aminoguanidină în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{c.a} = \frac{0{,}0204\left(V_1 \cdot f_1 - \frac{V_2 \cdot f_2}{6}\right)}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,0204 — masa [g] de carbonat acid de aminoguanidină echivalentă cu 1 ml soluție KIO_3 0,6 n ; V_1 — volumul soluției de KJO_3 0,6 n adăugat (50 ml) ; f_1 — factorul de corecție al concentrației soluției de KJO_3 ; V_2 — volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_4$ 0,1 n consumat la titrarea iodului rezultat sub acțiunea excesului de KJO_3 și a acidului sulfuric asupra iodurii de potasiu ; f_2 — factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$.

2.7.9. DETERMINAREA CONCENTRAȚIEI SOLUȚIEI DE CIANAMIDĂ LIBERĂ

Dozarea cianamidei libere în soluție se face în principiu în modul următor : se tratează soluția ce trebuie analizată, în mediu acid, cu o cantitate cunoscută de soluție $AgNO_3$ 0,1 n, adăugată în exces, se filtrează și se dozează într-o probă din soluția filtrată conținutul total de ioni de argint prin titrare cu soluție de NH_4SCN 0,1 n în prezență de alaun feric amoniacal drept indicator, după care o altă probă din soluția filtrată se alcalinizează cu soluție de NH_3 pentru precipitarea cianamidei de argint, care se filtrează, iar în filtrat se dozează excesul de ioni de argint, de asemenea prin titrare cu soluție NH_4SCN p 0,1 n în prezență de alaun feric amoniacal drept indicator ; din diferența celor două dozări ale ionilor de argint se calculează apoi cantitatea de cianamidă liberă în soluție

$$H_2N{-}CN + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2N{-}CN + 2NHO_3$$

$$AgNO_3 + NH_4SCN \rightarrow AgSCN + NH_4NO_3$$

Într-un pahar de 350 ml se introduc 5 ml (V) din soluția de cianamidă liberă (concentrație 3—4%) ce trebuie analizată, se diluează cu 100 ml apă distilată, apoi se acidulează cu 5 ml soluție HNO_3 20% și se tratează cu 100 ml soluție $AgNO_3$ 0,1 n (măsurați exact!) ; rezultă o soluție slab opalescentă (nu precipită cianamidă de argint). Se filtrează această soluție printr-un filtru cutat într-un balon cotat de 250 ml, se spală paharul și filtrul cu cîteva porții mici de apă distilată și se completează balonul pînă la semn cu apă distilată (*Soluția S*).

Determinarea concentratiei totale a ionilor de argint. Se iau cu o pipetă 25 ml din *soluția S* și se introduc într-un balon *Erlenmeyer* de 300 ml, cu gîtul larg, se diluează cu 25 ml apă distilată, se adaugă 2,5 ml soluție saturată de alaun feric amoniacal și se titrează ionii de argint cu soluție de NH_4SCN 0,1 n pînă la apariția unei colorații slab roz, cu o persistență de 5 min ; se consumă V_1 ml soluție de NH_4SCN 0,1 n.

Determinarea concentratiei ionilor de argint după precipitarea și îndepărtarea cianamidei de argint. Se iau cu o pipetă 50 ml din *soluția S*, se introduc într-un pahar de 250 ml, se diluează cu 25 ml apă distilată și se adaugă 50 ml soluție NH_3 5% p.a., se agită două minute cu o baghetă, apoi se lasă precipitatul de cianamidă de argint să se decanteze (pH-ul soluției > 10). În continuare se filtrează precipitatul rezultat printr-un filtru cutat într-un balon *Erlenmeyer* de 300 ml, cu gîtul larg, se spală precipitatul cu 25 ml apă distilată (în porții mici), apoi se acidulează filtratul cu 50 ml soluție HNO_3 20%, se adaugă 2 ml soluție saturată de alaun feric amoniacal și se titrează ionii de argint (excesul) cu soluție de NH_4SCN 0,1 n pînă la apariția unei colorații slab roz, persistentă 5 min ; se consumă V_2 ml soluție de NH_4SCN 0,1 n.

Conținutul procentual ($\%C_c$), la volum, de cianamidă liberă în soluția analizată se calculează cu relația :

$$\%C_c = \frac{0{,}0021\left(\frac{250}{25}V_1 - \frac{250}{50}V_2\right)\cdot f}{V}\cdot 100,$$

în care 0,0021 este masa g de cianamidă ($M = 42$) echivalentă cu 1 ml soluție NH_4SCN 0,1 n ; $V(= 5$ ml), V_1 și V_2 au semnificațiile menționate mai sus.

Notă. Pentru stabilirea concentrației cianamidei de calciu (produs de obicei impur), aceasta se extrage cu apă din proba tehnică (extracție repetată de cîteva ori pentru a fi cantitativă), soluția obținută se tratează cu soluție H_2SO_4 50% pînă la $pH = 5-6$, apoi se filtrează și se spală sulfatul de calciu precipitat, iar în filtrat se dozează cianamida liberă în modul arătat mai sus.

Prepararea unei soluții saturate de alaun fericamoniacal

O cantitate de 40 g alaun feric amoniacal $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($M = 482,19$) se dizolvă în 60 ml apă distilată. Separat, se prepară o soluție de HNO_3 p.a. de circa 32% ($d = 1,2$) diluînd în mod corespunzător o soluție de HNO_3 p.a. mai concentrată și încălzind la fierbere (dacă este cazul, pentru îndepărtarea oxizilor de azot) pînă ce soluția rezultată devine incoloră. La soluția de alaun feric amoniacal se adaugă apoi, picătură cu picătură, soluția diluată de HNO_3 pînă ce dispare colorația brună (deranjează la dozarea ionilor de argint cu soluție de NH_4SCN 0,1 n), apoi se decantează micile cantități de precipitat ce eventual se pot forma și se reține partea limpede (soluția) pentru a fi utilizată drept indicator.

3. Analize de coloranți organici

3.1 GENERALITĂȚI

Coloranții comerciali (tehnici) se prezintă rareori ca substanțe unitare, pure ; de exemplu unii pigmenți, coloranții pentru grăsimi, medicamente și cosmetice etc. Produsele care se obțin prin sinteză sînt însoțite de obice de unele substanțe organice sau anorganice ; cele organice sînt urme de intermediari sau de produse secundare rezultate în timpul sintezei, iar cele anorganice sînt săruri ($NaCl$, Na_2SO_4) provenite din soluțiile apoase din care au fost separați coloranții. Cantitățile cele mai mari de substanțe însoțitoare sînt însă cele care se adaugă special, după ce coloranții au fost fabricați, prin operația numită *tipizare* sau *standardizare* a produselor, care are drept scop livrarea acestora la o anumită concentrație tinctorială, constantă pentru un produs dat. De exemplu, la o serie de coloranți solubili în apă, cum sînt coloranții acizi, acizi cromatabili, metalcomplecși, direcți, reactivi etc., se adaugă la tipizare anumite cantități de sulfat de sodiu, clorură de sodiu, eventual carbonat de sodiu sau fosfat de sodiu, substanțe auxiliare umectante (*Nekal*) [1] sau cu efect hidrofil (uree, tiouree, N-alchilsulfanilați de sodiu) pentru mărirea solubilității. Coloranții bazici se tipizează de obicei prin amestecare cu dextrină. Coloranții de cadă și cei de dispersie, care sînt insolubili în apă, pentru a putea fi utilizați, sînt aduși în prealabil sub formă de particule foarte fine prin măcinare în prezența unei soluții de agent de dispersie, după care la produsul finit se mai adaugă încă cantități relativ mari de agent de dispersie, astfel încît prin simpla amestecare cu apă să rezulte o dispersie fină, stabilă. Ca agenți dispersanți se utilizează frecvent lignosulfonați (leșie bisulfitică de la fabricarea celulozei) și produse de condensare a acidului naftalin-2-sulfonic cu formaldehidă (*Dispersil*, *Tamol*).

O serie de coloranți comerciali conțin pe lîngă substanța colorantă principală mici adaosuri de alți coloranți din aceeași clasă, în scopul unei ușoare modificări de nuanță sau eventual pentru a se corecta devierea de nuanță provocată de un colorant secundar din sinteză. Alte produse sînt amestecuri de mai mulți coloranți, fie din aceeași clasă tinctorială, pentru obținerea unei anumite nuanțe (de ex. albastru cu galben pentru a rezulta verde sau bleumarin cu portocaliu pentru a rezulta negru), fie din clase tinctoriale diferite, în scopul colorării materialelor textile compuse din diverse fibre (de ex. celuloză și lînă, celuloză și fibre sintetice).

---

[1] Butilnaftalinsulfonat de sodiu.

Investigarea analitică a unui colorant constă în *evaluarea, identificarea* și *determinarea structurii* acestuia.

În unele cazuri se cere să se stabilească la un colorant cunoscut, fie concentrația în substanța colorantă de bază, pură, fie concentrația relativă a acestuia în raport cu un etalon al aceluiași produs, precum și calitatea lui (nuanța) în raport cu același etalon. Toate acestea servesc la *evaluarea colorantului* are interesează practic atît pe producător cît și pe beneficiar. Producătorul trebuie să cunoască concentrația și calitatea fiecărei șarje de colorant sau a mai multor șarje de colorant reunite, pentru a controla randamentele de fabricație, pentru a depista și remedia eventualele abateri de la normele de lucru înscrise în procesul tehnologic și pentru a stabili cîtă substanță auxiliară (Na_2SO_4, NaCl etc.) trebuie adăugată la *tipizare*, în scopul obținerii unui produs de concentrație și nuanță tip, ce urmează să fie livrat beneficiarului. Acesta la rîndul său controlează dacă este păstrată constantă concentrația și nuanța colorantului în diverse loturi de produs pe care le primește de la un producător și compară calitativ și cantitativ sorturile de același produs luate de la diverși producători ; schimbarea concentrației și nuanței colorantului necesită modificarea recepturii de aplicație pe materialul ce trebuie colorat, pentru obținerea unei anumite nuanțe.

În alte cazuri se cere să se *identifice* un colorant, problemă ce se poate prezenta sub două aspecte :

a) Colorantul ce trebuie cercetat face parte din produsele clasice, fabricate curent și de mai mult timp, uneori avînd mai multe denumiri în funcție de producător, este descris în literatura de specialitate și este catalogat în *Colour Index* cu o anumită denumire internațională și avînd un număr de ordine, prezentîndu-se și cîteva proprietăți caracteristice ale acestuia : proprități tinctoriale, reacții de culoare care ajută la identificare etc. La unii coloranți înregistrați în *Colour Index* li se indică structura, la alții nu — de exemplu, la coloranții de sulf, care sînt amestecuri de compuși cu molecule mari, greu de separat, la care nu s-a reușit să li se determine structura exactă ; mai există însă și o categorie de coloranți cărora nu li s-a dezvăluit structura, deși se cunosc toate caracteristicile pentru o eventuală identificare a acestora.

b) Colorantul ce trebuie cercetat este un produs nou, nu este înregistrat în *Colour Index*, iar structura sa nu a fost dezvăluită, fiind cunoscută numai de producător.

Înainte de a cerceta un colorant necunoscut, fie în vederea identificării lui, fie în vederea determinării structurii acestuia sau a concentrației sale prin analiză chimică cantitativă (de ex. la coloranții azoici), trebuie mai întîi să se stabilească dacă produsul respectiv conține un singur compus sau este un amestec de mai mulți indivizi (coloranți). Un test mai vechi și destul de simplu constă în împrăștierea prin suflare a unei mici cantități din pulberea de produs peste o hîrtie de filtru umezită în prealabil cu apă sau cu diverși alți solvenți, după caz, în funcție de natura și solubilitatea colorantului și examinarea petelor colorate care rezultă prin solubilizare ; se utilizează apă pentru coloranții solubili în aceasta (coloranții acizi, bazici, direcți, reactivi etc.), soluții de sulfură de sodiu pentru coloranții de sulf, acetonă pentru coloranții de dispersie etc. Într-o altă variantă, indicată mai ales pentru coloranții insolubili în apă și în solvenții organici, cum sînt de exemplu coloranții de cadă, se împrăștie prin suflare pulbere de produs la

suprafața unui strat subțire de acid sulfuric concentrat, aflat într-o capsulă de porțelan ; un număr mare de coloranți formează în aceste condiții colorații caracteristice, deosebite de culoarea lor inițială. Dacă produsul ce trebuie cercetat este un amestec de mai mulți coloranți individuali, sub formă de pulberi, cum de altfel se obișnuiește în fabricile de coloranți, atunci pe suprafața hîrtiei de filtru umezite, respectiv pe suprafața peliculei de acid sulfuric, vor apare prin solubilizare pete colorate diferit. Dacă apar pete de o singură culoare se poate considera, ca probabil, că produsul este constituit dintr-un singur colorant, însă de multe ori acesta poate fi totuși constituit din mai mulți coloranți, amestecați foarte intim în timpul fabricației, fie în mediu lichid înainte de izolare, fie sub formă de pastă umedă. De aceea, testul descris mai sus nu este suficient de edificator în cazul în care apar pe hîrtie pete de o singură culoare.

Pentru coloranții solubili în apă se poate utiliza cîteodată următorul test : în soluția apoasă diluată a colorantului se cufundă, vertical cu o parte, o fîșie de hîrtie de filtru, soluția ridicîndu-se prin capilaritate prin aceasta ; dacă în soluție există un amestec de coloranți, aceștia vor fi adsorbiți în mod diferențiat de hîrtia de filtru și atunci se vor forma la diverse înălțimi o serie de zone colorate diferit. Nici acest test nu este suficient de sigur, deoarece uneori amestecul poate fi format din coloranți diferiți care sînt adsorbiți în mod egal din soluție apoasă prin hîrtia de filtru.

Metoda cea mai sigură pentru a determina dacă un colorant este unitar sau constă dintr-un amestec este cea *cromatografică*, fiind preferabilă cromatografierea pe hîrtie sau pe strat subțire, realizabilă cu mijloace relativ simple. Se încearcă pentru același produs cromatografierea în diverse condiții, pe suporți adsorbanți diferiți și cu mai multe feluri de eluenți, deoarece lucrînd într-o singură variantă este posibil ca amestecul de coloranți să nu se separe. În cazul în care apare un singur spot la fiecare din variantele încercate, înseamnă că produsul cercetat este unitar.

În ceea ce privește *determinarea structurii chimice* a unui colorant necunoscut, aceasta este o operație, complexă, care implică de la caz la caz o serie de determinări, cum sînt : analiză elementară, spectre în IR, UV și Viz., RMN, spectre de masă, degradări (reductive, oxidative sau prin hidroliză) pentru transformare în compuși mai simpli (mai ușor de identificat), cromatografie etc.

3.2 EVALUAREA COLORANȚILOR

Există trei tipuri de metode pentru evaluarea coloranților : determinarea cantitativă a concentrației coloranților prin analize chimice, determinarea concentrației relative a coloranților în raport cu un etalon prin metode colorimetrice și vopsirea experimentală.

3.2.1. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A CONCENTRAȚIEI COLORANȚILOR

Pentru a putea efectua o astfel de operație trebuie să fie îndeplinite următoarele condiții :

— să fie cunoscută structura colorantului ;

— colorantul să aibă în molecula sa una sau mai multe grupe active, capabile să reacționeze cantitativ cu diverși reactivi prin reducere, oxidare etc. ;

— produsul analizat să fie constituit dintr-un singur colorant și nu dintr-un amestec de coloranți sau de alte produse incolore avînd grupe active similare care să reacționeze concomitent cu agentul cu care se face determinarea.

Metoda utilizată în mod obișnuit pentru determinarea cantitativă a mai multor varietăți structurale de coloranți constă în reducerea acestora cu soluții de săruri de titan trivalent, de vanadiu bivalent, de crom bivalent sau de staniu bivalent, ca și în cazul analizei arilnitroderivaților. În general, analizele efectuate cu astfel de reducători decurg în două feluri :

a) în cazul în care prin reducere colorantul își pierde complet și repede culoarea, fiind necesar doar un exces mic de agent reducător, se titrează direct soluția (sau suspensia) de colorant cu soluție de sare reducătoare pînă în momentul dispariției culorii și din consumul de agent reducător se deduce apoi prin calcul cantitatea corespunzătoare de colorant care a reacționat ;

b) În alte cazuri se adaugă la soluția (sau suspensia) de colorant o cantitate cunoscută și în exces de soluție de sare reducătoare, peste cea teoretic necesară, iar după desăvîrșirea reducerii se titrează excesul de agent reducător cu o soluție de agent oxidant (de obicei sulfat feric amoniacal), de concentrație cunoscută, utilizînd drept indicator o substanță colorată a cărei culoare virează rapid la trecerea din mediul reducător în mediu oxidant, consumînd doar foarte puțină soluție oxidantă.

Metoda de determinare cantitativă a coloranților prin reducere se aplică pe scară largă în cazul coloranților azoici de toate tipurile, la coloranții care au drept grupă cromoforă grupa nitro sau nitrozo și într-o măsură mai redusă la unii coloranți cu structură chinoidică (trifenilmetanici, xantenici, azinici, oxazinici, tiazinici) care prin reducere trec în leucobaze incolore.

Unii coloranți pot fi determinați cantitativ prin reacții de oxidare ; de exemplu, în unele cazuri se distruge molecula de colorant prin tratare cu dicromat de potasiu și acid sulfuric concentrat, iar azotul care se degajă se măsoară volumetric cu ajutorul unui dispozitiv special (azotometru), apoi se deduce prin calcul cantitatea de colorant de la care a provenit. În alte cazuri determinarea se efectuează prin oxidare cu soluție de permanganat de potasiu.

Dacă colorantul conține în moleculă unele elemente caracteristice care nu se găsesc în impuritățile care îl însoțesc, atunci dozarea produsului se poate face prin determinarea acestor elemente prin metodele generale clasice de analiză cantitativă elementară.

3.2.1.1. **Determinarea cantitativă a concentrației coloranților azoici prin reducere.** Prin reducerea energetică a unui compus azoic grupa azo se scindează și rezultă două amine aromatice primare. În acest fel un colorant monoazoic se transformă în amina aromatică primară care a servit drept diazocomponentă la sinteza acestuia și în componenta de cuplare care a căpătat o grupă amino(NH_2) în moleculă în poziția în care se afla legată grupa azo. Un colorant disazoic se va scinda în trei amine aromatice primare și în general un colorant poliazoic cu n grupe azo în moleculă se va scinda în $n + 1$ amine aromatice primare.

Reducerea unui compus monoazoic aromatic poate fi exprimată prin următoarea ecuație generală :

$$Ar—N=N—Ar' + 4H \rightarrow ArNH_2 + Ar'NH_2,$$

pentru fiecare mol de colorant cu o grupă azo fiind deci necesar patru echivalenți gram de agent reducător. Cunoscînd masa moleculară a colorantului (M) și numărul de grupe azo din moleculă (n_a), echivalentul gram al colorantului (E_c) va fi $E_c = M/4n_a$. Măsurînd cantitatea de soluție de agent reducător consumată de o probă de produs cu masa [g] cunoscută și știind echivalentul gram al colorantului, precum și pe cel al agentului reducător, se calculează apoi cantitatea de colorant pur existentă în proba analizată.

Dacă în molecula colorantului azoic există și grupe nitro(NO_2), fiecare dintre acestea vor consuma pentru reducere șase echivalenți gram de agent reducător, în plus peste cei consumați pentru reducerea grupei azo ; în acest caz echivalentul gram al colorantului va fi $E_c = M/(4a_a + 6n_n)$, n_n fiind numărul de grupe nitro din molecula de colorant.

Dacă azoderivatul este un complex metalic de crom, cobalt sau cupru, analiza se complică, însă poate fi efectuată cu ajutorul sărurilor de vanadiu bivalent sau de crom bivalent. Dacă de exemplu produsul este un complex de cupru, acesta se va reduce cu formare de cupru metalic, fiecare ion gram de cupru consumînd doi echivalenți gram de agent reducător.

Determinarea cantitativă a concentrației coloranților azoici prin reducere cu soluție de sare de titan trivalent

Soluția unei sări de titan trivalent, de culoare violetă, se transformă în urma reducerii unui colorant azoic în soluție de sare de titan tetravalent, de culoare slab gălbuie. De obicei se utilizează soluție 0,1 n de $TiCl_3$, ecuația generală de reducere a unui compus monoazoic aromatic cu $TiCl_3$ fiind următoarea :

$$Ar—N=N—Ar' + 4TiCl_3 + 4HCl \rightarrow ArNH_2 + Ar'NH_2 + 4TiCl_4$$

Echivalentul gram al triclorurii de titan este egal cu masa sa moleculară exprimată în grame. După cum s-a menționat mai înainte, dacă compusul azoic conține și grupe nitro în moleculă, fiecare dintre acestea va consuma pentru reducere șase moli de $TiCl_3$.

Reducerea colorantului azoic cu soluție de $TiCl_3$ se face în soluție acidă la cald, la temperatura de fierbere, deoarece la temperaturi mai joase reacția decurge încet [1]. Se poate lucra, după caz, printr-una din cele două metode expuse principial mai sus : direct, cînd se adaugă la soluția de colorant, soluție de $TiCl_3$ exact pînă în momentul dispariției coloratiei sau indirect, cînd reducerea se efectuează cu soluție de $TiCl_3$ adăugată în exces, apoi se titrează excesul de $TiCl_3$ cu soluție de alaun (sulfat)feric amoniacal, în prezența unui indicator : *safranină*, sulfocianură de amoniu sau *albastru de metilen*, în prezența unei mici cantități de acid salicilic. Prima metodă nu este aplicabilă la coloranții azoici greu solubili sau insolubili în mediu apos și nici atunci cînd în urma reducerii soluția rezultată nu se decolorează complet (nu se poate observa exact momentul terminării reducerii). A doua me-

[1] Reducerea cu soluție de sare de vanadiu bivalent sau de crom bivalent se face la rece energia de reacție fiind suficient de mare pentru desfășurarea procesului (v. în continuare).

todă este mult mai generală și se poate aplica și în cazul unor coloranți mai greu solubili.

Micșorarea acidității soluției de $TiCl_3$ pînă la o anumită limită favorizează creșterea energiei reacției de reducere; astfel, adăugînd *sare Seignette* (tartrat de sodiu și potasiu) sau citrat de sodiu, la soluția acidă de $TiCl_3$, reducerea colorantului azoic se face mai rapid. Nu trebuie însă ca pH-ul să fie prea mult mărit, deoarece pot avea loc degajări de hidrogen și rezultatul analizei va fi eronat.

Reducerea la temperaturi prea ridicate cu soluție de $TiCl_3$ într-un mediu prea puternic acid poate conduce, în cazul anumitor compuși azoici, la rezuîtate greșite, consumul de agent reducător fiind mai mic deoarece pot avea loc transpoziții de tip benzidinic ale hidrazoderivatului intermediar format:

$$HAr-N=N-Ar'H+2TiCl_3+2HCl \xrightarrow[-2TiCl_4]{} HAr-NH-HN-Ar'H \xrightarrow{[H^+]} \rightarrow H_2N-Ar-Ar'-NH_2$$

Notă. Prepararea soluției de $TiCl_3$ 0,1 n și a soluției 0,1 n de alaun feric amoniacal d[illegible]rierea aparaturii necesare pentru titrare cu soluție de $TiCl_3$ în absența aerului, precum și modul de lucru se arată la capitolul 2.4.2.

Metodă de dozare a unui colorant azoic prin titrare directă cu soluție de $TiCl_3$

O cantitate de probă de colorant corespunzătoare la aproximativ 0,03 echivalenți gram de colorant pur $[3M/1000\ (4n + 6n_n)]$, cîntărită exact (m), se introduce într-un balon *Erlenmeyer* de 300—400 ml, cu gîtul larg, unde se dizolvă la cald în 100 ml apă distilată, proaspăt fiartă, se adaugă 25 ml soluție 20% de *sare Seignette* și 4—5 ml soluție H_2SO_4 30%, se face legătura balonului, printr-un dop cu trei orificii, cu o biuretă ce conține soluție de $TiCl_3$ 0,1 n și cu un tub de sticlă conectat printr-un furtun de cauciuc la sursa de CO_2 (v. fig. 2.2, p. 58), se încălzește soluția de colorant la fierbere, trimițînd în mod continuu CO_2 în balon și se titrează cu soluție de $TiCl_3$ 0,1 n, care la început se adaugă mai repede, iar spre sfîrșit mai încet, picătură cu picătură, pînă ce dispare culoarea produsului analizat, iar culoarea soluției finale se menține neschimbată după adăugarea unui mic exces de soluție de $TiCl_3$; în tot timpul titrării amestecul din balon se menține la fierbere.

Conținutul procentual ($\%C_{c.a}$) de colorant azoic pur în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{c.a} = \frac{E_c \cdot V \cdot n \cdot f}{1000\ m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei de colorant luată pentru analiză; E_c — echivalentul gram al colorantului; V — volumul [ml] soluției de $TiCl_3$ consumat; n — normalitatea soluției de $TiCl_3$ (0,1 n); f — factorul de corecție al concentrației soluției de $TiCl_3$.

Notă. Pentru coloranții azoici care au grupe nitro în moleculă, E_c se calculează (cum s-a mai arătat mai sus) cu relația: $E_c = M/(4n_a + 6n_n)$; (M = masa moleculară a colorantului; n_a — numărul de grupe azo din moleculă; n_n — numărul de grupe nitro din moleculă).

Metodă de dozare a unui colorant azoic prin reducere cu soluție de $TiCl_3$, urmată de titrarea excesului de $TiCl_3$

O cantitate de probă de colorant corespunzătoare la aproximativ 0,0025 echivalenți gram de colorant pur [$E_c = M/(4n_a + 6n_n)$], cîntărită exact (m), se introduce într-un balon *Erlenmeyer* de 300—400 ml, cu gîtul larg, unde se dizolvă în 100 ml apă distilată, fiartă și răcită (dacă este nevoie se încălzește pentru a ușura dizolvarea colorantului, după care soluția se răcește), apoi se adaugă 25 ml soluție 20% de *sare Seignette*, 4—5 ml soluție H_2SO_4 30% și 3—4 picături de soluție apoasă 0,5% de *Safranină B*. Se fixează în gura balonului un dop cu trei orificii (v. fig. 2.2, p. ...) : într-un orificiu se introduce ciocul biuretei cu soluție de $TiCl_3$ 0,1 n, în alt orificiu se introduce un tub de sticlă legat printr-un furtun de cauciuc la sursa de CO_2 (lipsit de O_2!), în al treilea orificiu se introduce un tub de sticlă pentru evacuarea CO_2 ce se trimite în mod continuu prin instalație, în timpul efectuării analizei. Se trece CO_2 prin balon timp de 5—10 minute pentru eliminarea aerului, apoi, continuînd trimiterea de CO_2 prin balon, se scurg din biuretă în balon 50 ml soluție de $TiCl_3$ 0,1 n, după care se desface legătura cu biureta și, continuînd trimiterea de CO_2, se încălzește la fierbere conținutul balonului, timp de 10—15 min, pînă la decolorarea soluției. Se introduce apoi în orificiul rămas liber al dopului ciocul unei biurete care conține soluție de alaun feric amoniacal 0,1 n și, continuînd trimiterea de CO_2, se titrează excesul de CO_2 pînă în momentul în care apare o colorație roză sau violetă.

În mediu reducător *Safranina B* se află sub formă de leucoderivat, incolor, iar prin oxidare capătă structura chinoidică, colorată. În locul *Safraninei B* se poate utiliza sulfocianura de amoniu, care sub acțiunea sulfatului feric amoniacal dă o colorație roșie-brună.

În aceleași condiții se efectuează o titrare de control cu soluție de alaun feric amoniacal 0,1 n, cu o *probă oarbă*, fără colorant, utilizînd aceleași cantități de apă, soluție 20% de *sare Seignette*, soluție H_2SO_4 30%, soluție 0,5% de *Safranină B* și soluție de $TiCl_3$ 0,1 n, pentru a verifica titrul soluției de $TiCl_3$. Prin diferența dintre volumele de soluție de alaun feric amoniacal consumate pentru titrarea $TiCl_3$ din *proba oarbă* și respectiv a excesului de $TiCl_3$ din proba de colorant analizat se determină cantitatea de soluție 0,1 n de $TiCl_3$ consumată pentru reducerea colorantului.

Conținutul procentual ($\%C_{c.a}$) de colorant azoic pur în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{c.a} = \frac{E_c \cdot (V' - V) \cdot n \cdot f}{1000\, m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei de colorant luată pentru analiză ; E_c — echivalentul gram al colorantului [$E_c = M/(4n_a + 6n_n)$; vezi nota de la analiza anterioară] ; V' — volumul [ml] soluției de alaun feric amoniacal consumat pentru titrarea $TiCl_3$ din *proba oarbă* ; V — volumul [ml] soluției de alaun feric amoniacal consumat pentru titrarea excesului de $TiCl_3$ din proba de colorant analizată ; n — normalitatea soluției de alaun feric amoniacal (0,1 n) ; f — factorul de corecție al concentrației soluției de alaun feric amoniacal.

Determinarea cantitativă a concentrației coloranților azoici prin reducere cu soluție de sare de vanadiu bivalent

Soluția unei sări de vanadiu bivalent, de culoare albastră, se transformă în urma reducerii unui colorant azoic în soluție de sare de vanadiu trivalent, de culoare verde. De obicei se utilizează soluție 0,1 n de VSO_4, ecuația generală de reducere a unui compus monoazoic aromatic cu VSO_4 fiind următoarea :

$$Ar—N=N—Ar' + 4VSO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow ArNH_2 + Ar'NH_2 + 2V_2(SO_4)_3$$

Reducerea cu VSO_4 prezintă unele avantaje față de reducerea cu $TiCl_3$. Reacția fiind mult mai energică în cazul utilizării VSO_4, operația de reducere a colorantului azoic poate avea loc la temperatura obișnuită (20—25°), ceea ce are drept rezultat evitarea reacțiilor secundare și obținerea unor rezultate precise. De asemenea, cu VSO_4 se pot doza corect și coloranții azoici greu solubili în apă, precum și cei complexați cu metale.

Reducerile cu soluție de VSO_4 se efectuează într-o instalație identică cu cea de la reducerea arilnitroderivaților și coloranților azoici cu soluție de $TiCl_3$ (v. fig. 2.2, p. 58). Se lucrează întotdeauna după metoda indirectă, adică se reduce colorantul azoic cu soluție de VSO_4 adăugată în exces, apoi se titrează excesul de VSO_4 cu soluție de alaun (sulfat) feric amoniacal, în prezență de *Safranină B* drept indicator. Nu se adaugă *sare Seignette* (tartrat de sodiu și potasiu). În cazul în care colorantul nu este solubil în apă, dozarea acestuia se poate efectua într-un solvent miscibil cu apa (etanol, acid acetic, acetonă, piridină, N, N-dimetilformamidă etc.) sau în acid sulfuric concentrat, dacă nu au loc reacții secundare cu acesta și chiar dacă prin amestecare cu soluție apoasă de VSO_4 colorantul precipită parțial, precipitatul rezultat este fin dispersat și ușor atacat astfel de către agentul reducător. În cazul în care se lucrează în acid sulfuric concentrat, se va dizolva colorantul într-o cantitate minimă de acid și se va răci soluția obținută deoarece reducerea trebuie efectuată la temperatura obișnuită. (În special la titrarea excesului de VSO_4 cu alaun feric amoniacal nu este permisă o temperatură prea ridicată deoarece aceasta ar favoriza unele reacții secundare și rezultatul dozării ar fi eronat).

Metodă de dozare a unui colorant azoic solubil în apă, prin reducere cu soluție de VSO_4 urmată de titrarea excesului de VSO_4.

O cantitate de probă de colorant corespunzătoare la aproximativ 0,01 echivalenți gram de colorant pur complexat cu cupru $E_c = M/(4n_a + 6n_n + 2n_{Cu})$], cîntărită exact ($m$), se introduce într-un balon cotat de 250 ml și se dizolvă prin încălzire în 200 ml apă distilată, iar după răcire la temperatura obișnuită se completează balonul cu apă pînă la semn. Se iau cu o pipetă 50 ml din soluția astfel preparată (corespunde la aproximativ 0,002 echivalenți gram de colorant pur), se introduce într-un balon *Erlenmeyer* de 300—400 ml, cu gîtul larg, care se leagă la sursa de CO_2 și la biureta cu soluție de VSO_4 0,1 n (v. fig. 2.2, p. 58 și descrierea modului de lucru de la analiza anterioară). Se elimină aerul din balon prin trimitere de CO_2 timp de 5—10 min, apoi, trimițînd continuu CO_2 prin balon (pînă la terminarea analizei), se introduc din biuretă 40 ml soluție de VSO_4 0,1 n și se lasă în repaus amestecul timp de 5—10 min pentru definitivarea reducerii colorantului. În continuare, se adaugă 3—4 picături de soluție apoasă 0,5% de *Safranină B* (se decolorează imediat sub acțiunea excesului de VSO_4),

se înlocuiește biureta conținînd soluție de VSO_4 0,1 n cu o altă biuretă ce conține soluție de alaun feric amoniacal 0,1 n și se titrează excesul de VSO_4 pînă ce apare o coloraţie roză sau violetă.

Safranina B, roșie în mediu slab acid, trece spre violet și apoi spre albastru cu cît mediul devine mai puternic acid, ceea ce poate deranja oarecum marcarea exactă a momentului final al titrării, deoarece soluția de $V_2(SO_4)_3$ rezultată este verde, iar culoarea albastră (a *Safraninei B*) nu contrastează așa de bine ca cea roșie.

Și în acest caz, ca și la dozarea anterioară cu soluție de $TiCl_3$ în exces, se face un control al titrului soluției de VSO_4 cu o *probă oarbă*, lucrînd cu aceleași cantități de substanțe dar fără soluție de colorant și titrînd cu soluție 0,1 n de alaun feric amoniacal.

Conținutul procentual ($\%C_{c.a}$) de colorant azoic pur în proba analizată se calculează cu relația :

$$\%C_{c.a} = \frac{E_c \cdot (V' - V) \cdot n \cdot f}{1000\, m} \cdot \frac{250}{50} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei de colorant luată pentru analiză ; E_c — echivalentul gram al colorantului [$E_c = M/(4n_a + 6n_n + 2n_{Cu})$; M — masa moleculară a colorantului ; n_a — numărul de grupe azo din molecula colorantului ; n_n — numărul de grupe nitro din molecula colorantului ; n_{Cu} — numărul de atomi de cupru din molecula colorantului] ; V' — volumul [ml] soluției de alaun feric amoniacal consumat pentru titrarea VSO_4 din *proba oarbă* ; V — volumul [ml] soluției de alaun feric amoniacal consumat pentru titrarea excesului de VSO_4 din proba de colorant analizată ; n — normalitatea soluției de alaun feric amoniacal (0,1 n) ; f — factorul de corecție al concentrației soluției de alaun feric amoniacal.

Metodă de dozare a unui colorant azoic insolubil în apă, prin reducere cu soluție de VSO_4 urmată de titrarea excesului de VSO_4

O cantitate de probă de colorant corespunzătoare la aproximativ 0,0025 echivalenți gram de colorant pur complexat cu cupru, cîntărită exact (m), se introduce într-un balon *Erlenmyer* de 300—400 ml, cu gîtul larg, unde se dizolvă în 10—15 ml acid sulfuric concentrat (94—96%), se leagă balonul la sursa de CO_2 și la biureta cu soluție de VSO_4 0,1 n (v. fig. 2.2, p. 58), se elimină aerul din balon trimițînd CO_2 timp de 5—10 min, se introduce balonul într-o baie cu apă și gheață și se scurg din biuretă în balon 40 ml soluție de VSO_4 0,1 n ; pe tot parcursul efectuării analizei se trimite în mod continuu CO_2 în balon, iar temperatura în interiorul acestuia se menține la 20—25°. Se lasă în repaus amestecul timp de 5—10 min pentru definitivarea reducerii colorantului, apoi se adaugă 40 ml apă distilată proaspăt fiartă și răcită și 3—4 picături de soluție apoasă 0,5% de *Safranină B*, după care se înlocuiește biureta conținînd soluție de VSO_4 0,1 n cu o altă biuretă ce conține soluție de alaun feric amoniacal 0,1 n și se titrează excesul de VSO_4 pînă ce apare o coloraţie roșie. În paralel se face un control al titrului soluției de VSO_4 cu o *probă oarbă*, lucrînd cu aceleași cantități de substanțe dar fără colorant și titrînd cu soluție 0,1 n de alaun feric amoniacal.

Conținutul procentual ($\%C_{c.a}$) de colorant azoic pur în proba analizată se calculează cu relația de la analiza anterioară.

Determinarea cantitativă a concentrației coloranților azoici prin reducere cu soluție de sare de crom bivalent

De obicei se utilizează soluție de clorură ($CrCl_2$) sau de sulfat ($CrSO_4$) pentru analiza prin reducere a coloranților azoici, ecuația generală în cazul utilizării sulfatului de crom fiind următoarea:

$$Ar—N=N—Ar' + 4CrSO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow ArNH_2 + Ar'NH_2 + 2Cr_2(SO_4)_3$$

Reducerile cu soluție $CrSO_4$ sau $CrCl_2$ se efectuează într-o instalație identică cu cea de la reducerea arilnitroderivaților și coloranților azoici cu soluție de $TiCl_3$ sau VSO_4 (v. fig. 2.2, p. 58). Se lucrează după metoda indirectă, adică se reduce colorantul azoic cu soluție de sare de crom bivalent adăugată în exces, apoi se titrează excesul de sare de crom bivalent cu soluție de alaun (sulfat) feric amoniacal, în prezență de *Safranină B* drept indicator, în același mod ca la analizele anterioare efectuate cu soluție de $TiCl_3$ și cu soluție de VSO_4. Sarea de crom bivalent are o acțiune reducătoare și mai energică decît cea de vanadiu bivalent (VSO_4), operația desfășurîndu-se rapid la temperatura obișnuită (20—25°), fără riscul de a se produce și reacții secundare care să conducă la rezultate eronate. Prepararea soluției de $CrSO_4$ 0,1 n este descrisă la capitolul 2.4.2.

Determinarea cantitativă a concentrației coloranților azoici prin reducere cu soluție de sare de staniu bivalent

De obicei se utilizează soluție de clorură stanoasă ($SnCl_2$), ecuația generală de reducere a unui compus monoazoic aromatic fiind următoarea:

$$Ar—N=N—Ar' + 2SnCl_2 + 4HCl \rightarrow ArNH_2 + Ar'NH_2 + 2SnCl_4$$

Se lucrează după metoda indirectă, adică se reduce colorantul azoic cu soluție de $SnCl_2$ adăugat în exces, apoi se titrează excesul de $SnCl_2$ cu soluție de iod, în prezență de amidon drept indicator:

$$SnCl_2 + I_2 + 2HCl \rightarrow SnCl_4 + 2HI$$

Excesul de $SnCl_2$ poate fi titrat și cu soluție de dicromat de potasiu, în prezență de iodură de potasiu și amidon (indicator).

$$3SnCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 3SnCl_4 + 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O$$

După ce întreaga cantitate de $SnCl_2$ este transformată în $SnCl_4$, dicromatul oxidează iodura de potasiu cu formare de iod liber care colorează amidonul prezent în albastru.

$$6KI + K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 3I_2 + 8KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O$$

Datorită capacității mai mici de reacție a clorurii stanoase, reducerile cu aceasta se efectuează în mediu puternic acid, la fierbere, ceea ce poate să conducă și la reacții secundare, rezultatul analizei fiind astfel eronat. Din această cauză metoda de dozare a coloranților azoici prin reducere cu soluție de $SnCl_2$ este rar utilizată.

3.2.1.2. Determinarea cantitativă a conținutului de metal în coloranții azoici metalcomplecși. O serie de coloranți azoici sînt complecși de crom sau de cupru și la aceștia în afară de determinările cantitative de concentrație prin reducere, se efectuează și determinări ale conținutului de metal în moleculă.

Determinarea conținutului de crom la coloranții azoici cromcomplecși

Prezența cromului trivalent în moleculă, la un colorant azoic cromcomplex, nu influențează mersul determinării cantitative a concentrației acestuia în produsul tehnic prin reducere cu soluție de sare de vanadiu bivalent (VSO_4). Determinarea conținutului de crom în molecula de complex se bazează pe oxidarea energică a acesteia cu permanganat de potasiu în mediu apos: carbonul se transformă în CO_2, azotul se degajă, grupa sulfonică (sau altă grupă ce conține sulf) trece în ion de sulfat, iar cromul trivalent se oxidează pînă la crom hexavalent conform ecuației:

$$Cr^{3+} + 2KMnO_4 \rightarrow K_2CrO_4 + 2MnO_2$$

După terminarea reacției se distruge excesul (mic) de permanganat de potasiu prin adaos de etanol (care se oxidează la acetaldehidă), se încălzește la fierbere masa de reacție pentru eliminarea acetaldehidei formate și a excesului de etanol, se filtrează bioxidul de mangan precipitat, iar în filtrat se determină iodometric ionul de cromat prin adăugare de iodură de potasiu și acid clorhidric și titrarea iodului format cu soluție de tiosulfat de sodiu, în prezență de amidon drept indicator (timp de menținere 5 min).

Modul de lucru

O cantitate de circa 3 g colorant azoic cromcomplex, cîntărită exact (m), se introduce într-un balon cotat de 500 ml unde se dizolvă în 100—150 ml apă distilată, după care se completează balonul cu apă pînă la semn. Se iau cu o pipetă 100 ml din soluția astfel preparată, se introduc într-un pahar, se încălzesc la fierbere și se adaugă porții mici (3—5 ml) de soluție $KMnO_4$ 5% pînă ce dispare culoarea dată de produsul analizat și apare o colorație roză, dată de excesul de permanganat (temperatura amestecului trebuie menținută în permanență la fierbere). Pentru a marca precis sfîrșitul reacției, se ia cu o baghetă o picătură din amestec și se pune pe o hîrtie de filtru; aureola din jurul precipitatului de bioxid de mangan (brun) trebuie să fie roză. Excesul de permanganat trebuie să fie observabil și după zece minute de fierbere a amestecului.

În continuae, se adaugă 2—3 ml de etanol 95% și se încălzește la fierbere amestecul timp de 15 min, pînă ce dispare colorația roză din aureola unei probe pusă pe hîrtie de filtru și nu mai miroase a acetaldehidă; volumul amestecului se menține constant prin adăugare de apă. Se filtrează amestecul printr-o pîlnie *Büchner* și se spală precipitatul pe filtru cu apă pînă ce lichidul care filtrează devine incolor.

Filtratul (împreună cu apele de spălare) se introduce într-un balon *Erlenmeyer*, se răcește la 20°, se adaugă 2 g KI și 10 ml soluție HCl 36%, se astupă balonul cu un dop și se lasă în repaus timp de 5 min la întuneric, apoi se titrează amestecul cu soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n, adăugînd spre sfîrșit 2—3 ml soluție de amidon 0,5%; final, trebuie să dispară coloraţia albastră a amidonului, semn că nu mai există iod liber în amestec (timp de menținere 5 min).

Conținutul procentual ($\%C_{Cr}$) de crom în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{Cr} = \frac{0{,}0017332 \cdot V \cdot f}{m} \cdot \frac{500}{100} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,0017332 — masa [g] de crom echivalentă cu 1 ml soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 n ; V — volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat ; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$.

Determinarea conținutului de cupru la coloranții azoici cuprucomplecși

Metoda de lucru se bazează pe oxidarea completă, a moleculei de complex, cu permanganat de potasiu în mediu de acid sulfuric concentrat, urmată de dozarea ulterioară iodometrică a ionilor de cupru bivalent (la soluția acidă care conține ionii cuprici se adaugă iodură de potasiu, apoi se titrează iodul format, cu soluție de tiosulfat de sodiu, în prezența de amidon drept indicator).

Deoarece reacția dintre ionii cuprici și ionii de iodură este reversibilă

$$2Cu^{2+} + 2I^- \rightleftarrows 2Cu^+ + I_2,$$

pentru desăvîrșirea transformării ionilor cuprici în ioni cuproși trebuie să se lucreze în anumite condiții : într-un mediu cu aciditate moderată ($pH \approx 3$) și în prezență de ioni de sulfocianură (rodanură, SCN) care blochează ionii cuproși sub formă de sulfocianură cuproasă (CuSCN), greu solubilă, echilibrul reacției fiind astfel deplasat complet spre dreapta.

Modul de lucru

O cantitate de circa 1 g colorant azoic cuprucomplex, cîntărit exact (m) se dizolvă în acid sulfuric concentrat (94—96%) chiar în fiola în care s-a efectuat cîntărirea apoi se transvazează cantitativ soluția într-un balon *Erlenmeyer* de 200—250 ml prin spălarea fiolei de cîteva ori cu acid sulfuric concentrat (în total se folosesc aproximativ 10 ml acid sulfuric concentrat). La soluția astfel obținută, încălzită la 70—80°, se adaugă în porții foarte mici permanganat de potasiu solid, mojarat fin (atenție, pot avea loc aprinderi !), pînă ce culoarea inițială a masei, dată de produsul analizat, se modifică în brun închis și apoi în galben deschis ; în total se adaugă 3—4 g $KMnO_4$ în decurs de 20—25 de minute. Amestecul se aduce apoi la 35°, se spală resturile de permanganat de pe pereții balonului cu apă stropită dintr-o pisetă și se încălzește la fierbere timp de trei minute. La masa care fierbe se adaugă în porții mici acid oxalic pînă ce dispare colorația roșie dată de permanganat rezultînd o soluție limpede, de culoare albastră-verzuie. Se spală pereții balonului cu circa 10 ml apă, se aduce temperatura amestecului la fierbere, apoi se răcește la 20°, se adaugă 50 ml apă și acetat de sodiu cristalizat (circa 40 g) pînă ce masa prezintă reacție slab pozitivă față de *hîrtie roșu Congo* (colorație slab violetă). În continuare, se adaugă 3 g KSCN cristale și 3 g KI cristale, avînd loc imediat formare de iod. Se astupă balonul cu un dop, se menține în repaus timp de 15 min la întuneric, apoi se titrează cu soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,05 n, adăugînd spre sfîrșit 2—3 ml soluție de amidon 0,5% ; final, trebuie să dispară colorația albastră a amidonului, semn că nu mai există iod liber în soluție (timp de menținere 5 min).

Conținutul procentual ($\%C_{Cu}$) de cupru în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{Cu} = \frac{0,0031773 \cdot V \cdot f}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză ; 0,0031773 — masa [g] de cupru echivalentă cu 1 ml soluție $Na_2S_2O_3$ 0,05 n ; V — volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,05 n consumat ; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $Na_2S_2O_3$.

3.2.2.3. **Determinarea cantitativă a concentrației unor coloranți cu structură chinoidică, prin reducere cu soluție de $TiCl_3$.** Coloranții acizi sau bazici cu structură chinoidică, cum sînt cei trifenilmetanici, xantenici, azinici, tiazinici etc., se transformă prin reducere în derivați incolori (leucobaze) sau slab gălbui care nu mai au structură chinoidică. Pe această bază se poate efectua o determinare cantitativă a unor astfel de coloranți, prin reducere în soluție cu triclorură de titan. Metoda are o aplicabilitate restrînsă, ca de exemplu la safranine, rodamine, fuxine, albastru de metilen și derivați, verde malachit, violet cristalizat etc.

Pentru reducerea fiecărui nucleu chinoidic sînt necesari doi echivalenți gram de agent reducător (doi moli de $TiCl_3$). Titrarea se efectuează direct, fără indicator, adăugînd la soluția de colorant soluție de $TiCl_3$ pînă la decolorarea amestecului. Uneori se dizolvă colorantul în etanol sau în alt solvent miscibil cu apa, atunci cînd colorantul sau leucobaza acestuia nu au o solubilitate suficientă în apă.

Modul general de lucru

O cantitate de 1—1,5 g probă de colorant, cîntărită exact (m), se introduce într-un balon cotat de 200 ml, se dizolvă în 100 ml apă sau etanol prin încălzire într-o baie cu apă, apoi se răcește la temperatura obișnuită (20—25°) și se completează cu apă sau cu etanol pînă la semn. Se iau cu o pipetă 50 ml din soluția de colorant astfel preparată și se introduc într-un balon *Erlenmeyer* de 400 ml, se adaugă 25 ml apă distilată (proaspăt fiartă și răcită) și 50 ml soluție 20% de *sare Seignette* (tartrat de sodiu și potasiu), se montează balonul la o instalație de titrare cu soluție de $TiCl_3$ 0,1 n (v. fig. 2.2, p. 58), se trece prin balon un curent de CO_2, întîi la rece și apoi la temperatura de fierbere a amestecului, apoi se titrează cu soluție de $TiCl_3$ 0,1 n (trimițînd continuu CO_2 în balon) pînă ce dispare colorația dată de produsul analizat sau pînă se ajunge la o colorație constantă (nu se mai observă o variație de coloare la adăugare de soluție de $TiCl_3$). Determinarea se repetă de cîteva ori și se ia pentru calcul consumul mediu de soluție de $TiCl_3$.

Conținutul procentual ($\%C_{c.c}$) de colorant cu structură chinoidică în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_{c.c} = \frac{E_c \cdot V \cdot n \cdot f}{1000\, m} \cdot \frac{200}{50} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei luată pentru analiză ; E_c — echivalentul gram al colorantului ($E_c = M/2$; M — masa moleculară a colorantului) ; V — volumul [ml] soluției de $TiCl_3$ consumat ; n — normalitatea soluției de $TiCl_3$ (0,1 n) ; f — factorul de corecție al concentrației soluției de $TiCl_3$.

3.2.1.4. **Determinarea cantitativă a concentrației unor coloranți acizi sau bazici prin precipitare reciprocă.** În numeroase cazuri, prin amestecarea soluției apoase a unui colorant acid (ca sare alcalină) cu soluție apoasă a unui colorant bazic (ca sare : clorhidrat, sulfat, oxalat) are loc o precipitare prin formarea unei sări greu solubile constituită din cei doi coloranți,

grupa acidă (sulfonică, carboxilică) a colorantului acid legîndu-se ionic de cationul colorantului bazic. În consecință, unii coloranți acizi pot fi dozați prin tratare cu soluția unui colorant bazic de concentrație cunoscută, iar unii coloranți bazici pot fi dozați prin tratare cu soluția unui colorant acid de concentrație cunoscută. Este necesar însă ca cei doi coloranți care interacționează să contrasteze mult în ceea ce privește culoarea lor; de exemplu galben—albastru, galben—roșu, verde—roșu, albastru—roșu etc. Operația se efectuează în soluții apoase diluate. La soluția de colorant de concentrație necunoscută se adaugă treptat, sub agitare, soluție de colorant de concentrație cunoscută și după fiecare adaos se ia o picătură din masă și se aplică pe hîrtie de filtru; în jurul precipitatului format din combinația celor doi coloranți apare o aureolă, colorată la început de produsul care se dozează (se află în exces), apoi nuanța aureolei devine tot mai deschisă pe măsură ce titrarea avansează, spre sfîrșit devenind aproape incoloră și în momentul în care aureola capătă o culoare foarte deschisă, proprie colorantului cu care se efectuează titrarea, operația se consideră terminată. Această metodă nu reușește decît în anumite cazuri. Dacă de exemplu colorantul acid are mai multe grupe sulfonice în moleculă, trebuie stabilit în prealabil dacă fiecare dintre acestea fixează un mol de colorant bazic, pentru a se putea efectua calculele necesare.

În mod asemănător se poate doza în soluție un colorant cu grupe acide prin titrare cu soluția unui compus cationic incolor cu masă moleculară mare (chiar și substanțe tensioactive cationice), cu care formează de asemenea o sare greu solubilă. Astfel de produse sînt de exemplu *Fixanol* (*ICI*), *Solidogen B* și *BSE*(*IG*), *Sepamin* (*CIBA*) și altele, care se folosesc uzual la posttratarea textilelor celulozice vopsite cu coloranți direcți, în vederea măririi rezistenței la apă. În acest caz se titrează soluția colorantului acid (sau direct) cu soluție de compus cationic pînă ce o picătură luată din masă și aplicată pe hîrtie de filtru dă o aureolă incoloră. În prealabil trebuie însă să se stabilească ce fracțiune molară de colorant acid corespunde la un anumit volum de soluție a compusului cationic, titrînd cu aceasta o soluție de colorant acid de concentrație cunoscută.

O altă metodă, aplicabilă la dozarea de coloranți bazici constă în precipitarea acestora din soluție cu soluție de acid fosforwolframic sau silicowolframic, apoi pigmentul rezultat se izolează prin filtrare, se usucă și se calcinează; din cantitatea de reziduu anorganic obținută după calcinare se poate deduce apoi cantitatea corespunzătoare de colorant bazic, cunoscîndu-se raportul molar între colorant și agentul de precipitare în pigmentul format.

Notă. Produsul numit *Fixanol* (*ICI*) este bromura de octadecilpiridiniu $C_{18}H_{37}\overset{\oplus}{N}C_5H_5]Br^-$ iar *Sapamin* (*CIBA*) este o sare de N-β-(N′,N′-dietil)aminoetiloleilamidă $C_{17}H_{33}CONHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$. *Solidogen B*(*IG*)este un amestec obținut prin clorurarea unei parafine solide(p.t.=54—56°) la 100—150° pînă la un conținut de clor de 24—26%, ceea ce corespunde aproximativ la o triclorparafină, care se încălzește apoi 8 h la 160—165° împreună cu o cantitate reprezentînd 64% din masa sa de polietilenpoliamină; baza obținută se separă prin alcalinizare și se transformă în clorhidrat. Prin alchilarea produsului *Solidogen B* cu dimetilsulfat în prezență de hidroxid de sodiu se obține produsul *Solidogen BSE*.

3.2.1.5. **Determinări analitice asupra coloranților de sulf.** Coloranții de sulf sînt produse insolubile în apă dar solubile în soluții de sulfură de sodiu, constituite din amestecuri de compuși cu molecule mari, greu de se-

parat, cărora nu s-a reușit să li se determine structura exactă, ajungîndu-se doar la niște concluzii privind natura cromoforilor lor prin comparare cu comportarea unor substanțe asemănătoare; se cunosc astfel doar unele fracțiuni din moleculele lor, ca fiind resturi tiazolice, tiazinice, tiantrenice, dibenzotiofenice etc. Din acest motiv, la astfel de coloranți nu se pot efectua determinări cantitative de concentrații prin analize chimice și nici determinări de concentrații relative în raport cu un etalon prin metode colorimetrice. Singura metodă de apreciere calitativă și cantitativă este vopsirea experimentală și compararea rezultatelor obținute cu un etalon; în afară de aceasta, pentru caracterizarea unui colorant de sulf se mai fac următoarele determinări:

a) conținutul de sulf liber (nelegat în moleculă);

b) conținutul de impurități insolubile în soluție de sulfură de sodiu (în soluție de sulfură de sodiu se dizolvă colorantul prin transformare în sarea de sodiu a derivatului mercaptanic rezultat prin reducerea legăturilor polisulfidice, sulful liber care trece în polisulfură, sulfatul, tiosulfatul, clorura și carbonatul de sodiu; nu se dizolvă unii compuși organici rezultați secundar la prepararea produsului, precum și sărurile insolubile în apă: $CaCO_3$, $CaSO_4$, FeS etc.);

c) conținutul de substanțe organice colorante;

d) conținutul de sulf legat în molecula de colorant.

Determinarea conținutului de sulf liber

Coloranții de sulf conțin întotdeauna și sulf liber, care poate să ajungă uneori și pînă la 20%. Cantitățile prea mari de sulf liber provoacă dificultăți la vopsire, fiind nevoie de cantități mai mari de Na_2S pentru dizolvarea colorantului și micșorează stabilitatea colorantului la depozitare.

În principiu, pentru determinarea conținutului de sulf liber, acesta se extrage din colorant cu un solvent nemiscibil cu apa (benzen, CCl_4), care dizolvă totodată și unele substanțe organice secundare, iar după eliminarea solventului prin evaporare se fierbe reziduul cu soluție de Na_2SO_3 în exces pentru legarea sulfului sub formă de tiosulfat:

$$Na_2SO_3 + S \rightarrow Na_2S_2O_3$$

Soluția obținută după filtrarea insolubilelor, constituită din tiosulfat și excesul de sulfit de sodiu, se tratează cu formaldehidă, avînd loc următoarea reacție:

$$Na_2SO_3 + CH_2O + H_2O \rightarrow CH_3{-}O{-}SO_3Na + NaOH$$

După o acidulare slabă a soluției rezultate se dozează tiosulfatul prin metoda iodometrică și apoi se deduce prin calcul cantitatea de sulf care a dus la formarea de tiosulfat.

Modul de lucru

O cantitate de 2,5—10 g (în funcție de conținutul mai mare și respectiv mai mic de sulf) colorant uscat, cîntărită exact (m), se introduce într-un tub pentru extracție (cartuș, patron)[1], uscat, care se așează vertical într-un extractor *Soxhlet*, de tipul celor utilizate la extracția solidelor. Se

[1] Tub cilindric, construit dintr-un material poros sau din hîrtie de filtru, închis la un capăt.

introduc în balonul extractorului 100—150 ml benzen (sau CCl_4) și se încălzesc la fierbere într-o baie cu apă, timp de 12—15 h. Vaporii de solvent care se ridică din balon intră în refrigerent, unde sînt condensați, lichidul condensat se scurge în cartuș, extrage prin dizolvare sulful și prin porozitatea cartu șului soluția se scurge înapoi în balon ; final, în balon se află colectată toată cantitatea de sulf liber conținută de proba de colorant analizată, precum și unele impurități care au fost dizolvate de solvent. După răcire la 20° se transvazează cantitativ conținutul balonului într-un balon *Erlenmeyer* de 250 ml, apoi se elimină tot solventul din acesta prin distilare (încălzire într-o baie cu apă), reziduul rămas fiind constituit din sulf și ceva substanțe organice.

Într-o altă variantă, extracția sulfului liber se poate face și fără ajutorul aparatului *Soxhler*. Într-un balon de 300 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent și așezat într-o baie cu apă, se încălzește la reflux proba de colorant împreună cu 150 ml solvent, timp de aproximativ 2 h. După răcire, se filtrează amestecul pe o pîlnie de sticlă, printr-un filtru neted din hîrtie de filtru bandă albă și se spală reziduul pe filtru cu un total de 100 ml solvent (cu care se clătește în prealabil balonul) ; colectarea filtratelor se face direct într-un balon *Erlenmeyer* de 250 ml. Urmează încălzirea acestuia într-o baie cu apă pentru distilarea solventului, ca și în varianta anterioară.

Se introduc în balonul *Erlenmeyer*, ce conține reziduul cu sulf, 50 ml apă distilată și 3—5 g Na_2SO_3, se montează un refrigerent ascendent și se încălțește la reflux amestecul timp de 2 h, apoi se filtrează și se spală reziduul pe filtru cu apă pînă ce o probă care filtrează, luată într-o eprubetă, nu se mai tulbură la adăugare de apă de brom, soluție diluată de HCl sau soluție de $BaCl_2$.

La totalul de lichid filtrat care s-a obținut se adaugă 5—6 ml soluție CH_2O 40%, apoi soluție CH_3COOH 10% pînă la reacție pozitivă pe *hîrtie de turnesol*. În continuare, se titrează tiosulfatul de sodiu cu soluție de iod 0,1 n, în prezență de amidon drept indicator.

Conținutul procentual ($\%C_s$) de sulf liber în proba analizată se calculează cu relația

$$\%C_s = \frac{0{,}003206 \cdot V \cdot f}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei de colorant luată pentru analiză ; 0,003206 — — masa [g] de sulf echivalentă cu 1 ml soluție iod 0,1 n ; V — volumul [ml] soluției de iod 0,1 n consumat ; f — factorul de corecție al concentrației soluției de iod.

Determinarea conținutului de impurități insolubile în soluție de sulfură de sodiu

Impuritățile insolubile în soluție de sulfură de sodiu sînt substanțe organice secundare și săruri anorganice insolubile în apă ($CaCO_3$, $CaSO_4$, FeS etc.). O cantitate prea mare din acestea poate crea dificultăți la vopsirea textilelor prin anumite procedee, de exemplu la vopsirea de bobine sau suluri de urzeală în aparate.

Modul de lucru

O cantitate de circa 2 g colorant uscat, cîntărită exact (m), se dizolvă în 100 ml soluție Na_2S 0,75%[1)], într-un balon *Erlenmeyer* de 500 ml, prin încălzire într-o baie cu apă la fierbere, timp de 20 de minute. Balonul trebuie prevăzut cu un dop cu supapă *Bunsen* pentru a se evita posibilitatea de oxidare de către oxigenul din atmosferă. La soluția obținută se adaugă apoi 150 ml apă distilată, fierbinte și se filtrează la 95° pe o pîlnie *Büchner* mică, cu $D = 1-1{,}5$ cm, printr-o hîrtie de filtru bandă albă, uscată în prealabil la 90—95° pînă la greutate constantă (m_1); diametrul hîrtiei de filtru trebuie să fie cu 2—3 mm mai mare decît diametrul pîlniei, în care filtrul se introduce sub formă de coșuleț. Se spală reziduul pe filtru întîi cu soluție fierbinte (90—95°) de sulfură de sodiu 0,75%, pînă ce lichidul care filtrează devine incolor, apoi cu apă distilată fierbinte (90°) pentru trecerea totală a ionului de sulfură (S^{2-}) în filtrat (control cu hîrtie impregnată cu acetat de plumb). Filtrul, conținînd reziduu, se usucă la 90—95° pînă la greutate constantă (m_2).

Conținutul procentual ($\%C_{imp}$) de impurități insolubile în soluție de sulfură de sodiu se calculează cu relația

$$\%C_{imp} = \frac{m_2 - m_1}{m} \cdot 100,$$

în care m este masa [g] probei de colorant luată pentru analiză; m_1 — masa [g] hîrtiei de filtru uscată; m_2 — masa [g] hîrtiei de filtru cu reziduul uscat.

Determinarea conținutului de substanțe organice colorante

Conținutul de substanțe organice colorante în coloranții de sulf se poate determina cu o oarecare aproximație prin trei metode;

— indirect, scăzînd din masa probei maselor tuturor substanțelor secundare: sulful liber, umiditate, săruri minerale (se determină prin calcinare);

— prin metoda de separare directă a substanței colorante dizolvată ca leucoderivat în soluție de sulfură de sodiu;

— prin metoda oxidării.

Determinarea conținutului de substanțe organice colorante prin metoda de separare directă a acestora din soluție de sulfură de sodiu

Separarea se face prin precipitarea colorantului dizolvat ca leucoderivat (săruri de sodiu ale unor compuși tiofenolici) în soluție de sulfură de sodiu, prin micșorarea pH-ului, introducînd CO_2 sau NH_4Cl (are loc precipitarea compușilor tiofenolici liberi). Această metodă prezintă riscul de distrugere a unei părți din colorant prin oxidare, sub acțiunea oxigenului din atmosferă, cu formare de sulf liber; totodată, există și posibilitatea adsorbției de substanțe anorganice de către precipitat. Precipitatul izolat prin filtrare, spălare și uscare, se cîntărește, apoi trebuie supus la o determinare de conținut de sulf liber (cum s-a descris mai sus) și de substanțe anorganice (prin calcinare); valorile obținute se scad din reziduul brut pentru a se estima cantitatea netă de substanță organică colorantă (existentă sub formă de compuși tiofenolici liberi). Se descrie în continuare modul general de lucru.

[1)] Se prepară din Na_2S pură sau tehnică, însă în ultimul caz soluția trebuie filtrată.

O cantitate de circa 5 g colorant uscat, cîntărită exact (m), se introduce într-un balon cotat de 1000 ml unde se dizolvă în 200—250 ml soluție Na_2S 5%, după care se completează balonul cu apă pînă la semn. Se iau 200 ml din soluția astfel preparată și se introduc într-un balon *Erlenmeyer* de 500 ml, se adaugă 5 g NH_4Cl sau se trece prin soluție un curent de CO_2; în ambele cazuri produsul se separă sub formă de precipitat. Verificarea precipitării complete a produsului se face prin aplicarea unei picături din masă pe hîrtie de filtru, aureola din jurul precipitatului trebuind să fie incoloră. Se filtrează suspensia rezultată printr-un creuzet filtrant cu frită (*Gooch* nr. 3 sau nr. 4), cîntărit în prealabil, se spală precipitatul cu apă și se usucă pînă la greutate constantă (preferabil sub vid la 40—60°, pentru a se evita oxidarea). Prin diferență se calculează masa reziduului brut, care conține substanța organică colorantă (existentă sub formă de acizi tiofenolici), și eventual sulf liber și substanțe anorganice. Într-o cotă-parte din reziduul brut se determină masa sulfului liber, așa cum s-a descris mai înainte (v. p. 181), iar o altă cotă-parte se calcinează pentru a se determina masa substanțelor anorganice nevolatile (cenușa). Final, se calculează prin diferență masa substanței organice colorante (existentă sub formă de compuși tiofenolici liberi) și se raportează la masa probei de colorant (m/5) luată pentru analiză.

Determinarea conținutului de substanțe organice colorante prin metoda oxidării

Se oxidează, în mediu apois acid, cu aceeași cantitate de soluție de dicromat de potasiu, pe de o parte un anumit volum de soluție a colorantului în soluție de sulfură de sodiu și pe de altă parte, un același volum de filtrat al aceleiași soluții de colorant din care s-a îndepărtat colorantul (existent sub formă de compuși tiofenolici) prin precipitare cu sulfat de magneziu, urmată de filtrare. Excesul de dicromat din ambele soluții se determină iodometric, iar din diferența consumului de agent oxidant de către cele două soluții se deduce o valoare care este caracteristică, în condițiile date, pentru aprecierea conținutului de substanță organică colorantă la o anumită șarjă de produs. Eventual se determină și consumul de dicromat pentru oxidarea unui gram de colorant de sulf purificat (purificarea este posibilă doar în unele cazuri) și prin comparație se determină concentrația relativă a colorantului analizat în raport cu cea a produsului purificat.

Modul de lucru poate fi ilustrat, de exemplu, prin descrierea în continuare a analizei prin oxidare a *negrului de sulf* (pastă).

O cantitate de circa 15 g pastă de *negru de sulf*, cîntărită exact (m), se amestecă cu 27,8 g (25 ml) soluție Na_2S 10%, apoi se adaugă 28,7 g (20 ml) soluție NaOH 40% și 10 ml apă distilată, după care se încălzește amestecul 0,5 h la fierbere (într-o baie cu apă) pentru solubilizarea completă a colorantului. Soluția obținută se transferă cantitativ, prin spălare cu apă, într-un balon cotat de 500 ml, care după răcire la 20° se completează cu apă distilată (proaspăt fiartă și răcită) pînă la semn. Se iau cu o pipetă 25 ml din soluția astfel preparată și se introduc într-un balon cotat de 100 ml, care se completează cu apă distilată (proaspăt fiartă și răcită) pînă la semn (*Soluția A*). Un alt volum de 25 ml din balonul cotat de 500 ml se transferă într-un alt balon cotat de 100 ml, în care se află 20 ml soluție $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 20%, apoi se completează balonul cu apă distilată (proaspăt fiartă și răcită) pînă la semn; produsul precipită (sarea de magneziu a tio-

derivatului) și se filtrează printr-un filtru cutat, iar filtratul se colecteaza într-un balon uscat (*Soluția B*). Se iau cîte 25 ml din fiecare dintre cele două soluții (A și B) și se introduc în cîte un balon cotat de 250 ml fiecare, se adaugă în fiecare balon cîte 10 ml soluție $K_2Cr_2O_7$ 2 n și cîte 50 ml acid sulfuric concentrat (94—96%), lichidele din fiecare balon încălnzindu-se puternic (pînă la 140—150°); fiecare balon se agită energic cu mîna, apoi baloanele se introduc într-o baie cu apă fierbinte unde se mențin un timp, după care se scot afară, se răcesc la 20° și se completează cu apă distilată (fiartă și răcită) pînă la semn. În ambele probe se determină iodometric excesul de $K_2Cr_2O_7$ și pentru aceasta se iau cîte 25 ml soluție din fiecare balon și se introduc în pahare separate, se adaugă la fiecare cîte 25 ml apă și cîte 10 ml soluție KI 10%, apoi se titrează cu soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1n în prezență de amidon drept indicator, pînă la dispariția culorii albastre.

Lucrînd în același mod cu *negru de sulf* purificat (v. purificarea la „Determinarea conținutului de substanțe organice colorante prin metoda de separare directă a acestora din soluție de sulfură de sodiu", la p. 183), preparat din 2,4-dinitrofenol și uscat în curent de gaz inert, se constată că la oxidarea unui gram din acest produs pur sînt necesari 1550 ml soluție $K_2Cr_2O_7$ 0,1 n.

Conținutul procentual ($\%C_{n.s.}$) de *negru de sulf* în proba analizată (pastă) se calculează cu relația

$$\%C_{n.s.} = \frac{(V_1 - V_2)f}{1550 \cdot m} \cdot \frac{500 \cdot 100 \cdot 250}{25 \cdot 25 \cdot 25} \cdot 100 = 51{,}613 \frac{(V_1 - V_2)f}{m},$$

în care m este masa [g] probei de colorant (pastă) luată pentru analiză; V_1 — volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat pentru proba luată din soluția B; V_2 — volumul [ml] soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumat pentru proba luată din *soluția A*.

Determinarea conținutului de sulf legat în molecula de colorant

Conținutul de sulf ce intră în structura moleculei de colorant se determină la produsele purificate (v. purificarea la „Determinarea conținutului de substanțe organice colorante prin metoda de separare directă a acestora din soluție de sulfură de sodiu", la p. ...), sub formă de acid sulfuric, după oxidarea acestora (tioderivaților) cu azotat de potasiu. Se descrie în continuare modul general de lucru.

O cantitate de 0,3—0,5 g produs purificat și uscat, cîntărită exact (m), se topește împreună cu KOH și KNO_3, sulful existent în molecula colorantului transformîndu-se în K_2SO_4. Topitura se diluează cu apă și în soluția obținută se dozează ionul SO_4^{2-} după procedeele uzuale.

3.2.1.6. Determinarea conținutului de colorant pur în coloranții de cadă tehnici. Coloranții de cadă de diverse categorii (antrachinonici, policicloceto-nici, indigoizi, tioindigoizi) se livrează consumatorilor în amestec cu cantități mari de substanțe auxiliare dispersante (Dispersil, Lignosulfonat etc.), la care se mai adaugă, în funcție de domeniul de utilizare al produsului și alte substanțe în cantități mai mici (umectante, pentru hidrofilizare, Na_2CO_3 etc.). Majoritatea acestor substanțe auxiliare sînt ușor solubile în apă, pe cînd colorantul de cadă ca atare este prin definiție insolubil în apă. Ar rezulta deci că prin simpla filtrare a unei suspensii apoase de produs tehnic, urmată de spălarea precipitatului cu apă și uscarea acestuia, să se obțină colorantul de cadă pur (însoțit doar de unele substanțe secundare insolu-

bile în apă). Datorită faptului că în produsul tehnic comercial colorantul de cadă ca atare se află sub formă de particule foarte fine (adus în această formă printr-o măcinare prealabilă), pentru a se putea transforma complet și rapid în sarea de sodiu a leucoderivatului său, solubilă în apă, operația de izolare a colorantului pur din suspensia apoasă nu este prea ușoară, filtrările și spălările fiind foarte anevoioase. Din acest motiv, se adaugă la suspensia apoasă a colorantului de cadă tehnic substanțe solubile în apă care au tendința să aglomereze particulele fine de produs în agregate mai mari, care permit o filtrare și o spălare mai rapidă (natura substanței adăugate depinde de colorant și de substanțele auxiliare pe care le conține). Așa de exemplu, se adaugă la suspensie soluție diluată de HCl caldă, se filtrează, se spală precipitatul cu soluție diluată de HCl, apoi cu soluție de NH_3, iar final cu cît mai multă apă. Oricît de bine s-ar efectua spălarea, precipitatul mai reține încă prin adsorbție ceva substanțe anorganice, de aceea, după spălare și uscare la 90° pînă la greutate constantă, precipitatul se supune unei calcinări în creuzet, la 800—850° (în cuptor cu mufă). Din masa precipitatului uscat se scade masa cenușii obținute în urma calcinării, rezultînd masa netă a substanței colorante din produsul tehnic.

Cunoscînd concentrația în colorant pur a unui etalon, se poate evalua concentrația unui produs de același fel prin vopsiri experimentale comparative cu etalonul.

Uneori se poate realiza creșterea dimensiunii particulelor de colorant de cadă, în vederea unei filtrări ușoare din suspensie apoasă, printr-o amestecare a colorantului uscat cu o anumită cantitate de acid sulfuric 94—97% și menținere timp mai îndelungat sub agitare lentă ; în acest fel particulele de colorant se dizolvă parțial și recristalizează sub o formă mai mare. Se diluează apoi foarte încet masa cu apă pînă la o concentrație de 90—92% H_2SO_4, după care se diluează mult și repede amestecul cu apă, se filtrează suspensia rezultată, se spală precipitatul cu apă, se neutralizează cu soluție de NH_3, se spală cu multă apă, se tasează și se usucă pînă la greutate constantă. Produsul uscat se calcinează pentru determinarea cenușii, din diferența maselor deducîndu-se ca mai sus, masa substanței colorante din produsul tehnic.

3.2.2 DETERMINAREA CONCENTRAȚIEI COLORANȚILOR PRIN METODE COLORIMETRICE ȘI FOTOCOLORIMETRICE

3.2.2.1. **Estimarea concentrației coloranților prin metoda colorimetrică**

Estimarea colorimetrică a concentrației unui colorant în soluție este mai simplă și mai rapidă decît analiza chimică. Prin colorimetrie se stabilește însă numai concentrația relativă a unui colorant în raport cu un produs etalon de același fel, iar dacă se cunoaște concentrația în colorant pur a produsului etalon atunci, implicit, se poate determina și concentrația în colorant pur a produsului analizat. Fiind rapidă, metoda de estimare colorometrică a concentrației coloranților este foarte mult utilizată în special în laboratoarele coloristice ale unităților producătoare și ale celor consumatoare de coloranți.

Determinările colorimetrice se bazează pe relația dintre concentrația soluției de colorant și capacitatea acesteia de a absorbi lumina, mai accentuată în special pentru unele radiații vizibile cu anumită lungime de undă.

Corpurile transparente, incolore pentru ochiul nostru, adsorb și ele lumina, însă absorbția este egală pentru toate radiațiile vizibile, astfel că lumina transmisă are nuanța asemănătoare cu cea a luminii incidente, însă este slăbită ca intensitate. Corpurile colorate absorb într-o măsură mai mare anumite radiații, iar celelalte radiații neabsorbite sau absorbite într-o măsură mai redusă, dau prin însumare senzația de culoare a corpului respectiv, percepută de ochiul nostru.

Micșorarea intensității unui flux luminos în urma trecerii acestuia printr-o soluție, depinde de grosimea stratului de soluție străbătut; cu cît aceasta va fi mai mare, cu atît se va absorbi o cantitate mai mare de lumină. Raportul dintre intensitatea fluxului luminos care pătrunde în soluție (lumina incidentă, I_0) și intensitatea fluxului luminos care iese din soluție (lumina transmisă, I_t), este exprimat prin legea exponențială a lui *Lambert*, care arată că atunci cînd grosimea stratului străbătut (l) crește în progresie aritmetică, intensitatea luminii transmise descrește în progresie geometrică :

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = al, \quad \lg \frac{I_t}{I_0} = -al \text{ sau } I_t = I_0 \cdot 10^{-al},$$

a fiind un coeficient de absorbție caracteristic unei anumite substanțe și pentru o radiație de o anumită lungime de undă (a variază odată cu schimbarea lungimii de undă, ajungînd la o valoare maximă pentru radiația absorbită cel mai puternic).

Raportul dintre intensitatea fluxului luminos transmis (I_t) și intensitatea fluxului luminos incident (I_0) poartă numele de *transmisie* sau *transparență* (T) :

$$T = \frac{I_t}{I_0} \text{ sau } T = 10^{-al}$$

Logaritmul mărimii inverse transmisiei se numește *extincție* (E) sau *densitate optică* (D) :

$$E(=D) = \lg \frac{1}{T} \text{ sau } E(=D) = al$$

Notă. La formula care exprimă legea lui *Lambert* se ajunge după cum urmează. Se consideră un corp transparent de grosime l prin care pătrunde un flux de lumină incidentă avînd intensitatea I_0, intensitatea luminii transmise fiind I_t. Cantitatea de lumină dI reținută de un strat infinit mic dl din grosimea l a corpului este direct proporțională cu intensitatea I a luminii incidente la suprafața acestui mic strat și cu grosimea dl a acestuia; întrucît la creșterea grosimii l intensitatea I scade, dI și dl sînt de semne contrarii, rezultînd ecuația diferențială

$$dI = -\varepsilon I dl,$$

în care ε este o constantă (v. mai jos).

Separînd variabilele și integrînd între limitele 0 și 1, rezultă

$$\frac{dI}{I} = -\varepsilon\, dl \text{ și } \int_0^l \frac{dI}{I} = -\varepsilon \int_0^l dl, \text{ de unde}$$

$$\ln I_0 - \ln I_t = -\varepsilon \cdot 0 - (-\varepsilon \cdot l), \ln \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon l, \ln \frac{I_t}{I_0} = -\varepsilon l \text{ sau } I_t = I_0 e^{-\varepsilon l}$$

Constanta ε se numește *coeficient de absorbție* al substanțe considerate și reprezintă invorsul grosimii acelui strat pentru care intensitatea luminoasă scade cu $1/l$ din valoarea inițială. Într-adevăr, pentru $= 1/l$ rezultă
$\frac{I_t}{I_0} = e^{-1}, \frac{1}{e} \approx 0{,}368$; coeficientul de absorbție ε are deci ca dimensiune inversul unei lungimi.

Dacă se trece în formula de mai sus a legii lui *L a m b e r t* la logaritmi zecimali, rezultă

$$\lg \frac{I_t}{I_0} = -\varepsilon \cdot l \cdot \lg e$$

și cum $\lg \varepsilon = 0{,}4343$, atunci $\varepsilon \cdot \lg e = 0{,}4343\ \varepsilon$, care se poate nota cu a, acesta fiind un nou coeficient de absorbție, ajungîndu-se la relația:

$$\lg \frac{I_t}{I_0} = -al \text{ sau } I_t = I_0 \cdot 10^{-al}$$

Coeficientul de absorbție a reprezintă de data aceasta inversul acelui strat din grosimea corpului considerat, pentru care intensitatea fluxului luminos scade cu 1/10 din valoarea inițială:

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-1}, \text{ atunci } al = 1, \text{ deci } a = \frac{1}{l}.$$

Legea lui *B e e r* arată că scădetrea intensității fluxului luminos ce străbate soluția unei substanțe absorbante este direct proporțională cu concentrația substanței în soluție; cu alte cuvinte, coeficientul de absorbție a este direct proporțional cu concentrația c a substanței

$$a = kc,$$

k fiind o constantă (v. mai jos).

Extincția E este deci direct proporțională atît cu concentrația substanței în soluție, cît și cu grosimea stratului absorbant, ceea ce se poate reprezenta prin legea combinată *L a m b e r t-B e e r* a cărei expresie este următoarea:

$$E = \lg \frac{I_0}{I_t} = kcl, \lg \frac{I_t}{I_0} = -kcl \text{ sau } I_t = I_0 \cdot 10^{-kcl}$$

k este un coeficient de extincție constant pentru o anumită substanță dizolvată, iar dacă substanța apare colorată, k este constant pentru o radiație de o anumită lungime de undă, fiind variabil în funcție de lungimea de undă (k este maxim pentru lungimea de undă absorbită cel mai puternic). Cînd concentrația c este exprimată în moļ/l și grosimea stratului străbătut l în cm, atunci k se numește *coeficient molar de extincție*, fiind o măsură a absorbției unei radiații luminoase de o anumită lungime de undă într-un strat cu grosimea de 1 cm al soluției unei substanțe de concentrație 1 molară. Pentru diverse substanțe k variază în limite foarte largi și cu cît valoarea lui k este mai mare, cu atît sensibilitatea determinării colorimetrice este mai ridicată.

Legea lui *B e e r*, care arată relația dintre extincție și concentrația substanței în soluție, nu este respectată în toate cazurile. Unii compuși nu se dizolvă în orice condiții sub formă de molecule izolate unele de altele, ci au tendința uneori (la concentrații mai mari, în prezența unor electroliți, la anumite valori de pH etc.) de a forma asociații de molecule, ajungînd

chiar pînă la particule coloidale. În acest caz capacitatea de absorbție a soluției se modifică, ajungîndu-se chiar pînă la modificarea spectrului de absorbție al soluției, de aceea este necesar ca înainte de a supune un colorant la o dozare colorimetrică, să se stabilească pe etalon dacă soluția analizată respectă legea lui *Beer* la diluții obișnuite de lucru, pînă la ce concentrație, în ce domeniu de pH, la ce temperatură, ce influență au diverși electroliți etc. Coloratia soluției analizată trebuie să fie reproductibilă și stabilă în decursul unui anumit interval de timp.

Determinarea concentrației unei soluții de colorant prin metoda seriilor de soluții etalon

Această metodă este simplă dar nu suficient de precisă. Într-o serie de eprubete identice, confecționate din aceeași sticlă, se introduc volume diferite, de mărime crescîndă, măsurate, dintr-o soluție de concentrație cunoscută a colorantului etalon cu care se va compara colorantul analizat. Toate eprubetele se completează apoi cu apă sau cu un alt solvent corespunzător, pînă la același volum, avînd astfel la dispoziție o scară de soluții de diverse concentrații cunoscute, cu intensitățile colorațiilor proporționale cu concentrațiile respective. Separat se prepară o soluție diluată a colorantului analizat, prin dizolvarea unei cantități cunoscute de produs, în apă sau într-un alt solvent corespunzător, pînă la un volum cunoscut și se umple cu această soluție o eprubetă identică cu cele din seria de soluții etalon, pînă la un volum egal cu cel din acestea (Se va căuta să se prepare o soluție de colorant de o astfel de concentrație, încît intensitatea colorației să fie în domeniul intensității colorațiilor soluțiilor etalon). Prin compararea vizuală (cu ochiul liber) a intensității colorației soluției analizate, cu intensitatea colorațiilor soluțiilor etalon, se determină cu care dintre acestea este identică, apoi se deduce prin calcul concentrația relativă a produsului față de etalon. Dacă intensitatea colorației soluției analizate este între două intensități ale colorațiilor din două soluții etalon (consecutive), atunci se ia în considerație media aritmetică a acestora.

Este eficient să se compare intensitățile colorațiilor soluțiilor în lumină reflectată — pe un fond de hîrtie albă sau așezînd eprubetele într-un stativ care are în spate o placă de sticlă mată sau lăptoasă.

Determinarea concentrației unei soluții de colorant prin metoda de egalizare a intensității colorației

Această metodă se bazează pe următorul fapt : dacă prin două straturi de soluții ale aceluiași produs, de grosimi și concentrații diferite, pătrunde lumină de aceeași intensitate, iar la ieșire rezultă din fiecare strat o lumină de intensitate observabilă avînd coloratia egală, atunci grosimile celor două straturi de soluții sînt invers proporționale cu concentrațiile lor. Notînd cu l_1 și l_2 grosimile straturilor, iar cu c_1 și c_2 concentrațiile celor două soluții, la extincții egale rezultă

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kc_1l_1} = I_0 \cdot 10^{-kc_2l_2}, \text{ de unde}$$

$$l_1c_1 = l_2c_2 \text{ sau } \frac{l_1}{l_2} = \frac{c_2}{c_1}$$

În consecință, dacă se cunoaște concentrația uneia din soluțiile de substanță colorantă (c_1) și se variază grosimile straturilor celor două soluții pînă ce se observă o egalitate a intensității colorațiilor acestora, apoi se măsoară

grosimile straturilor (l_1 și l_2), se poate determina cu relația de mai sus concentrația celeilalte soluții ($c_2 = c_1 l_1 / l_2$).

Pentru efectuarea unei astfel de determinări se prepară soluția a cărei concentrație trebuie să fie determinată și soluția etalon (de concentrație cunoscută), în așa fel încît să nu fie o diferență prea mare (observabilă vizual) între concentrațiile celor două soluții.

Determinările prin metoda egalizării intensității colorației soluțiilor se fac cu aparate numite *colorimetre*. Un colorimetru relativ simplu este *colorimetrul D u b o s c q*, care funcționează după următorul principiu: un flux luminos provenit de la lumina zilei sau de la o sursă de lumină este reflectat de o oglindă și pătrunde cu intensități egale pe la partea inferioară a două cuve cilindrice verticale de sticlă, identice, care conțin cele două soluții de substanță colorantă (soluția analizată și respectiv soluția etalon), apoi intră prin doi cilindrii verticali, de sticlă, cufundați fiecare într-una din cele două cuve; la ieșire, pe la partea superioară a acestor cilindri, cele două fascicule de lumină emergentă (transmisă) sînt trecute mai departe prin două prisme, care prin reflexie totală le alătură și le trimit într-un ocular compus din două lentile consecutive, unde pot fi observate ca două zone semicirculare. Cele două cuve sînt legate de doi suporți ce se pot deplasa în sus și în jos pe cîte o cremalieră dințată, cu ajutorul a două roți dințate prinse de suporți și prevăzute fiecare cu cîte un tambur pentru manevrare [1]. Între cele două cremaliere se află o scală, iar cîte un ac indicator, prins de fiecare suport, arată înălțimea la care se află fiecare cuvă, respectiv distanța între fundul cuvei și cilindrul de sticlă cufundat în aceasta, deci grosimea stratului de lichid străbătut de fluxul luminos. Deplasînd cuvele în sus și în jos se modifică grosimile de lichid străbătute de fluxul de lumină în fiecare dintre acestea. Privind prin ocular, se deplasează cuvele pînă cînd cele două jumătăți din acesta sînt egal luminate, respectiv pînă cînd dispare limita de separație dintre cele două zone. Grosimile celor două straturi se determină după indicațiile de pe scală și cu ajutorul relației arătată mai sus se calculează concentrația soluției analizată în raport cu concentrația soluției etalon.

La un alt tip de colorimetru se utilizează o cuvă paralelipipedică, fixă, ce conține soluția de analizat și o cuvă mai mare, în formă de pană (cu un perete oblic față de cel opus), mobilă, în care se introduce soluția etalon. Cele două fluxuri egale de lumină străbat cele două cuve, distanța parcursă de fluxul luminos în soluția de analizat din cuva paralelipipedică este în permanență aceeași, pe cînd distanța parcursă de fluxul luminos în soluția etalon din cuva în formă de pană variază în funcție de poziția acesteia. Prin deplasarea cuvei mobile se găsește poziția în care cele două zone din ocular sînt egal luminate, iar un indicator al acesteia arată grosimea stratului de lichid străbătut de fluxul luminos.

Pentru a stabili dacă o soluție de colorant respectă legea lui *B e e r* și în ce limite de concentrație, se introduce într-una din cuvele colorimetrului o soluție de o anumită concentrație a etalonului, iar în cealaltă cuvă se introduc pe rînd soluții diluate de două, trei, patru etc. ori a soluției inițiale a produsului analizat; trebuie ca grosimile straturilor soluțiilor diluate

---

[1] Într-o altă variantă, la un colorimetru asemănător, cuvele sînt fixe și se deplasează în sus și în jos cilindrii de sticlă cufundați în acestea.

să fie de două, trei, patru etc. ori mai mari decît grosimea stratului soluției inițiale a produsului analizat.

Dacă se elimină parțial din fluxul luminos acele radiații care nu sînt absorbite selectiv de către substanța colorantă, atunci precizia determinării crește foarte mult. Se lucrează cu filtre colorate care lasă să treacă numai o bandă din spectru, corespunzătoare aproximativ cu radiațiile absorbite; de exemplu, dacă este cercetată concentrația unui colorant galben (absorbția selectivă a acestuia se face în domeniul albastru) se va folosi un filtru albastru, iar zonele luminoase privite în ocular vor apare aproximativ cenușii. Micile diferențe de intensitate luminoasă între două nuanțe cenușii (sau apropiate de cenușiu) se observă mult mai ușor decît cele între două nuanțe mai vii. Condiția ideală este ca filtrul să lase să treacă numai radiațiile pe care le absoarbe selectiv colorantul, cu alte cuvinte transmisibilitatea maximă spectrală a filtrului să coincidă cu maximul de absorbție spectral al colorantului.

În lipsa filtrului, sensibilitatea ochiului în a distinge o diferență de intensitate luminoasă între cele două zone privite prin ocular este micșorată datorită faptului că cele două fluxuri de lumină colorată emergentă percepute, constituite din radiații complementare celor absorbite, sînt însoțite de restul radiațiilor care apar ca lumină albă. Ochiul trebuie deci să distingă în toate cazurile aceeași diferență de energie însă dacă se lucrează fără filtru de lumină, este percepută în ocular această diferență între două cantități de lumină de energie mult mai mare, ceea ce micșorează sensibilitatea ochiului. Prin eliminarea cu ajutorul filtrului a radiațiilor din ambele zone care formează lumina albă, ochiul va aprecia doar diferența de intensitate a radiațiilor complementare, totalul de energie luminoasă percepută fiind în acest caz mult mai scăzut.

Dacă se notează cu I_1 intensitatea luminoasă a radiațiilor complementare dintr-o zonă, cu I_2 intensitatea luminoasă a radiațiilor complementare în cealaltă zonă și cu I intensitatea luminii albe (aceeași în ambele zone), rezultă că raportul între energiile luminoase este mai mare în cazul utilizării filtrului de lumină decît în absența acestuia:

$$\frac{I_1}{I_2} > \frac{I_1 + I}{I_2 + I}$$

Observația de mai sus privind sensibilitatea mai mare a determinării în prezența filtrului de lumină este valabilă și în cazul utilizării de celule fotoelectrice ca elemente sensibile în locul ochiului omenesc. Una din condițiile unei colorimetrări corecte, în lipsa filtrului de lumină, este ca cele două soluții (etalonul și cea analizată) să conțină aceleași produse secundare eventual chiar colorate, în aceeași proporție față de produsul principal analizat. Prin utilizarea filtrului de lumină se diminuează într-o anumită măsură această condiție în ceea ce privește substanțele secundare colorante, dacă culoarea acestora diferă de cea a substanței principale. Există chiar cazuri în care cu ajutorul filtrelor de lumină se pot determina concentrațiile a doi coloranți în amestec, cu condiția ca maximele lor de absorbție să difere mult între ele; se determină întîi, în prezența unui filtru de lumină convenabil, concentrația unuia dintre coloranți față de un etalon pur, apoi se determină în prezența altui filtru de lumină convenabil concentrația celuilalt colorant față de un etalon pur, corespunzător acestuia.

Un tip de colorimetru cu ajutorul căruia determinările se efectuează în regiuni înguste ale spectrului, corespunzînd maximului de absorbție al colorantului, este *spectrofotometrul P u l f r i c h.* La acesta drumul fasciculelor de lumină este pe orizontală, iar piesele componente sînt așezate, cu posibilitate de deplasare, pe un banc orizontal gradat. Lumina, emisă de o sursă, este trimisă cu ajutorul unei prisme cu reflexie totală și a unor lentile convergente sub forma a două fascicule orizontale de raze paralele, egale ca intensitate, care pătrund fiecare în cîte una din cele două cuve, identice ca mărime, așezate alăturat. Cele două fluxuri de lumină emergentă trec fiecare prin cîte o diafragmă, a cărei deschidere este manevrabilă cu ajutorul unui tambur gradat, preluîndu-se în acest fel cantitatea de lumină dorită. Cele două fascicule de lumină rezultate sînt alăturate cu ajutorul a două prisme, trec prin unul din filtrele din gama de filtre disponibile care lasă să treacă numai o bandă îngustă de radiații, iar acestea la rîndul lor sînt privite într-un ocular ca două zone semicirculare alăturate. Într-una din cuve se introduce lichidul care servește ca solvent (apă, etanol etc.) pentru produsul analizat, iar în cealaltă se introduc pe rînd soluții etalon de concentrații cunoscute și în creștere. Prin manevrarea tamburelor gradate ale diafragmelor (de obicei se manevrează numai un tambur) se modifică fracțiunea din fluxul total luminos pînă ce se ajunge la egalarea luminozității celor două zone din ocular. Pe baza coeficienților de extincție deduși din indicațiile de pe tambure și a concentrațiilor respective ale soluțiilor etalon se trasează o curbă. Se introduce apoi, în cuva pentru soluție de colorant, soluția care trebuie analizată și se manevrează tamburul pentru modificarea diafragmei pînă cînd cele două zone din ocular sînt luminate în mod egal, se determină coeficientul de extincție corespunzător (după indicația de pe tambur) și se deduce, cu ajutorul curbei (etalon) trasată anterior, concentrația soluției analizate. Se are în vedere faptul că pentru fiecare colorant în parte, care este analizat, trebuie să se utilizeze un filtru de lumină corespunzător. După trasarea curbei coeficienților de extincție pentru un anumit colorant, se pot efectua apoi determinări rapide de concentrații ale soluțiilor acestuia.

3.2.2.2. **Determinarea concentrației coloranților prin metoda fotocolorimetrică.** *Colorimetria* este o metodă subiectivă pentru determinarea concentrației unui colorant, dependentă de sensibilitatea ochiului omenesc și devine obositoare atunci cînd se efectuează mai multe analize în serie. De aceea, se aplică tot mai frecvent *metoda fotoelectrocolorimetrică* (sau mai scurt *fotocolorimetrică*), care este obiectivă, independentă de sensibilitatea ochiului omenesc și nu necesită prepararea de soluție etalon pentru determinarea concentrației fiecărui colorant în parte ca în cazul metodei colorimetrice.

Aparatele cu care se lucrează se numesc *fotoelectrocolorimetre* (sau *fotocolorimetre*) și sînt echipate cu elemente sensibile la lumină (celule fotoelectrice sau fotoelemente) în care energia luminoasă este transformată în energie electrică.

La baza metodei fotoelectrice stă *efectul fotoelectric* (sau *fotoefect*), care este fenomenul de desprindere a electronilor din atomii unei substanțe sub acțiunea unui flux luminos. *Fotoefectul* se supune următoarelor reguli:

a) producerea *fotoefectului* are loc în urma iluminării unei substanțe cu radiații luminoase pînă la un maxim de lungime de undă, numit *pragul roșu al fotoefectului*, care este dependent de natura substanței;

b) mărimea fotoefectului este în anumite condiții proporțională cu intensitatea fluxului luminos.

Desprinderea de electroni poate avea loc de la suprafața unui corp (*efect exterior*) sau din interiorul acestuia (*efect interior sau efect de volum*), în funcție de natura corpului iluminat. Montarea unui *fotoelement* într-un circuit electric, cu sau fără diferență de potențial suplimentară (după caz), determină formarea, în timpul iluminării, a unui curent electric măsurabil cu ajutorul unui galvanometru intercalat în circuit. *Fotoelementele* sînt de diverse tipuri, fiind constituite fie din metale, fie din semiconductori drept corpuri emițătoare de electroni. În fotocolorimetrele uzuale se utilizează de obicei două feluri de *fotoelemente*. Unele sînt pe bază de suprafață metalică (cu *fotoefect exterior*) și sînt constituite dintr-un balon de sticlă umplut cu gaz inert, rarefiat, care conține doi electrozi — unul reprezintă jumătate din suprafața interioară a balonului, acoperită cu o peliculă de argint, peste care se află depusă o peliculă foarte subțire de metal care cedează ușor electroni sub acțiunea luminii (de exemplu potasiu, sodiu, cesiu și în special combinația cesiu-stibiu), iar celălalt electrod este o grilă în formă de inel, așezată în centrul balonului, lumina intrînd în balon prin partea neargintată a acestuia ; între cei doi electrozi se aplică o diferență de potențial de la o sursă de curent continuu, grila (anodul) fiind legată la polul pozitiv al sursei de curent, iar suprafața metalică de pe balon (catodul) fiind legată la polul negativ. În circuit se introduce și un galvanometru. În lipsa iluminării nu există curent în circuit. Prin iluminare are loc o emisie de electroni și se produce un curent (*fotocurent*) care este în anumite condiții proporțional cu intensitatea iluminării. Este neapărat necesar ca tensiunea suplimentară să fie perfect constantă (se asigură cu ajutorul unui stabilizator), întrucît de aceasta depinde și constanța fotocurentului pentru o anumită valoare a iluminării.

Din cea de a doua categorie de *fotoelemente*, mult mai utilizate, fac parte cele *cu strat de oprire* ; acestea nu au nevoie de tensiune suplimentară și conțin ca element sensibil, emițător de electroni, un semiconductor (*fotoelement cu efect interior*). Stratul de semiconductor (de exemplu seleniu) este așezat cu una din fețe pe o placă de metal legată la unul din capetele unui circuit care are un galvanometru foarte sensibil, iar pe fața cealaltă a semiconductorului se află o peliculă foarte subțire de aur, legată la celălalt capăt al circuitului. Pelicula de aur este semitransparentă la lumină și prin iluminarea acesteia se desprind electroni din semiconductor, care sînt lăsați să treacă numai spre ea (și nu invers), efect numit din acest motiv *efect de supapă*, în circuit apărînd un curent electric detectat de galvanometru.

Se deosebesc două grupe de *fotocolorimetre* : *cu un fotoelement* și *cu două fotoelemente identice*.

Fotocolorimetre cu un singur fotoelement

Cel mai simplu aparat de acest fel este constituit dintr-un bec cu incandescență (alimentat prin intermediul unui reostat de la un acumulator de mare capacitate sau de la rețeaua electrică printr-un transformator și un stabilizator de tensiune), o lentilă condensatoare, o diafragmă, un filtru de lumină interșanjabil, o cuvă pentru soluția de analizat, un fotoelement, un galvanometru și un reostat — ultimile două fiind plasate în circuitul fotoelementului. Fluxul luminos, care pleacă de la sursa de lumină, potrivit la intensitatea adecvată prin manevrarea reostatului, este concentrat sub

formă de raze paralele de către lentilă, trece prin diafragmă, filtru, cuva cu soluția de colorant și atinge fotoelementul pe fața sensibilă.

La acest tip de fotocolorimetre este obligatoriu ca intensitatea iluminării să fie absolut constantă în timpul determinărilor, deci tensiunea la bornele becului trebuie să fie constantă, deoarece pentru aceeași soluție de cercetat, iluminarea și respectiv fotocurentul rezultat cresc foarte mult odată cu creșterea tensiunii aplicată la bornele becului.

Se umple cuva cu solventul în care trebuie să se dizolve colorantul și se așează în locașul ei, se montează filtrul de lumină adecvat și cu ajutorul reostatului reglabil din circuitul de alimentare al becului sau prin manevrarea diafragmei, se potrivește o astfel de intensitate a fluxului luminos, care atinge fotoelementul, încît acul galvanometrului se devieze pînă la diviziunea maximă a scalei (de obicei 100, fiind mai comod pentru calculele ulterioare). După aceasta se umple succesiv cuva cu o serie de soluții ale colorantului etalon, de concentrații crescînde și cunoscute și pentru fiecare dintre soluții se marchează deviațiile acului galvanometrului, care servesc la trasarea curbei etalon. În continuare, se introduce în fotocolorimetru o cuvă cu soluția de analizat și după deviația acului galvanometrului se determină concentrația acesteia cu ajutorul curbei etalon. Această metodă de lucru se numește *metoda deviațiilor proporționale*, deoarece între intensitatea fluxului luminos și intensitatea fotocurentului (măsurată cu galvanometrul) există o proporționalitate directă

$$\frac{I_0}{I} = \frac{i_0}{i},$$

în care I_0 și I sînt intensitățile fluxurilor luminoase care ajung la fotoelement prin solvent și prin soluția de colorant, iar i_0 și i sînt intensitățile fotocurenților respectivi. Pe baza ecuației fundamentale a colorimetriei

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = kcl \text{ sau } \lg I_0 - \lg I = kcl$$

și considerînd că intensitățile fotocurenților sînt proporționale cu intensitățile fluxurilor luminoase, rezultă ecuația fundamentală a colorimetriei fotoelectrice

$$\lg i_0 - \lg i = kcl$$

sau pentru o grosime l constantă a stratului absorbant

$$\lg i_0 - \lg i = k'c = E$$

Astfel, diferența logaritmilor intensităților fotocurenților înainte (în solvent) și după absorbție (în soluția de colorant) este direct proporțională cu concentrația colorantului în soluție și reprezintă extincția E. Metoda trasării curbei de etalonare a variației concentrației soluției în funcție de extincție constă în calcularea extincției în funcție de diferența logaritmilor intensităților fotocurenților. După cum s-a menționat și la colorimetrie, extincția este proporțională cu concentrația numai în limitele aplicabilității legii *Lambert-Beer*.

O altă metodă de lucru este cunoscută sub numele de *metoda deviațiilor egale*, care constă în a varia intensitatea luminoasă (care iese din diverse

soluții și atinge fotoelementul) cu ajutorul unei diafragme variabile sau a unei pene optice, astfel ca indicația dată de galvanometru să fie în permanență aceeași. Pe baza mărimii intensității fluxului luminos, citită pe tamburul gradat cu care se manevrează diafragma sau pana optică, se trasează o curbă care arată variația concentrației soluției de colorant în funcție de intensitatea luminoasă. În prealabil se lucrează cu solventul pur și se micșorează fluxul luminos prin închiderea diafragmei sau prin deplasarea penei optice pînă ce acul galvanometrului ajunge la o diviziune adecvată. Se înlocuiește apoi solventul, pe rînd, cu soluții din ce în ce mai concentrate, cunoscute, de colorant etalon și se notează indicațiile date de tamburul diafragmei (sau penei optice), manevrat în așa fel încît indicația dată de galvanometru să fie în permanență aceeași. După aceasta se trasează curba etalon, înscriind pe o axă indicațiile citite pe tamburul gradat, iar pe cealaltă axă, concentrațiile soluțiilor respective. În continuare, se introduce în aparat cuva cu soluția de analizat și pe baza indicației citite pe tambur, se deduce după grafic concentrația acestuia.

Se pot efectua determinări și prin compensarea electrică suplimentară a fotocurenților de către o sursă de curent continuu, variind diferența de potențial prin intermediul unui potențiometru astfel încît acul galvanometrului să rămînă în permanență în aceeași poziție pentru soluțiile de diverse concentrații ale colorantului etalon și apoi pentru soluția de analizat. La trasarea curbei etalon, pe o axă se înscrie indicațiile potențiometrului, iar pe cealaltă axă concentrațiile soluțiilor respective.

Fotocolorimetre cu două fotoelemente

În principiu, la toate aparatele de acest fel, cele două fotoelemente primesc fiecare, concomitent, lumina transmisă de la una din cele două cuve identice — una cu solvent pur, iar cealaltă cu soluția de colorant; ambele cuve primesc lumină de la aceeași sursă. De obicei lumina provenită de la sursă este transformată în două fascicule de raze paralele, egale ca intensitate, cu ajutorul a două lentile condensoare, fascicule care ajung fiecare la cîte o cuvă, trecînd întîi printr-un filtru optic și apoi printr-o diafragmă manevrabilă. Fotoelementele sînt legate la același circuit electric, într-un mod care diferă după tipul fotocolorimetrului, curentul electric rezultat prin combinarea celor doi fotocurenți, proveniți de la cele două fotoelemente, acționînd asupra unui singur galvanometru, conectat la circuit într-un mod care diferă și acesta tot după tipul fotocolorimetrului.

Conectarea fotoelementelor și a galvanometrului la circuit se poate realiza în două moduri, care se descriu în continuare.

a) Un mod constă într-o schemă de compensare de tensiune, cele două fotoelemente fiind în așa fel legate încît fotocurenții rezultați din acestea să fie opuși; pentru producerea unui astfel de efect se leagă între ei anozii celor două fotoelemente și catozii de asemenea, intercalînd un galvanometru în circuit, între cei doi anozi sau între cei doi catozi. În momentul în care fotocurenții opuși (rezultați în urma iluminării fotoelementelor) vor fi egali ca mărime a intensității, acul galvanometrului va rămîne la gradația zero, iar atunci cînd unul din fotocurenți va fi mai intens, galvanometrul va indica diferența între cei doi fotocurenți.

b) Un alt mod constă în legarea fotoelementelor invers față de schema anterioară, adică anodul unuia cu catodul celuilalt; prin aceasta fotocurenții rezultați nu se opun ci se adună. Galvanometrul este plasat împreună cu

un sistem de potențiometre astfel încît una din bornele sale să fie legată la o jumătate din circuitul dintre cele două fotoelemente, iar cealaltă bornă la cealaltă jumătate din circuit. Atunci cînd unul din fotocurenți va fi mai puternic decît celălalt, plusul de intensitate al primului fotocurent se va scurge pe conductorul mijlociu prin galvanometru și acul acestuia va fi deviat corespunzător ; în momentul în care cei doi fotocurenți vor fi egali ca mărime a intensității, acul galvanometrului va rămîne la gradația zero.

Determinarea concentrației unei soluții de colorant cu ajutorul unui *fotocolorimetru cu două fotoelemente* se poate efectua prin două metode : *metoda diferențială* și *metoda zero*. Indiferent cu ce fel de schemă și după ce metodă se lucrează, este necesar însă, ca și în cazul fotocolorimetrelor cu un singur fotoelement, să se traseze în prealabil pentru fiecare colorant care trebuie să fie analizat, cu ajutorul soluțiilor de diverse concentrații (cunoscute) ale colorantului etalon, curba variației concentrației în funcție de indicațiile galvanometrului, de mărimea fluxurilor luminoase sau de indicațiile reostatelor prin intermediul cărora se echilibrează diferențele între intensitățile fotocurenților. Pe baza unei astfel de curbe se poate determina apoi concentrația soluției colorantului analizat.

Metoda diferențială. Se introduce solvent pur în ambele cuve, se pun filtrele optice adecvate în locașurile lor și se manevrează reostatele sursei de lumină pentru a obține o intensitate corectă a fotocurenților ; trebuie ca cei doi fotocurenți să aibă intensități egale, acul galvanometrului fixîndu-se la poziția zero (la mijloc). Prin scoaterea pe rînd a cîte unei cuve acul galvanometrului trebuie să devieze cu același număr de diviziuni la dreapta sau la stînga față de poziția zero ; unele corecții necesare se pot face prin manevrarea unor reostate din circuit sau a diafragmelor. Se fac apoi determinările cu soluțiile etalon, introducîndu-le succesiv într-una din cuve, lăsînd cealaltă cuvă cu solvent pur. Se notează pentru fiecare soluție concentrația acesteia și devierea acului galvanometrului și cu datele culese se trasează apoi curba etalon. După aceasta, se introduce în locul cuvei cu ultima soluție etalon o cuvă cu soluția de analizat și se notează și pentru aceasta devierea acului galvanometrului, pe baza căreia se determină, cu ajutorul curbei etalon, concentrația.

Metoda zero. Se aduce acul galvanometrului la zero, ca și la metoda anterioară, lucrînd cu cele două cuve umplute cu solvent pur. Se înlocuiește apoi una din cuve cu o altă cuvă ce conține soluție de colorant. Datorită absorbției mărite a acesteia, fotocurentul corespunzător va slăbi în intensitate deoarece slăbește și fluxul luminos corespunzător. Pentru a face ca cei doi fotocurenți să devină din nou egali ca intensitate, acul galvanometrului revenind astfel la poziția zero, există două posibilități : ori se micșorează fluxul luminos din partea cuvei cu solvent pur prin micșorarea deschiderii diafragmei gradate corespunzătoare, ori se intervine în circuit cu unul sau cu două reostate gradate cu care se restabilește echilibrul. Prin introducerea succesivă de soluții de colorant etalon, cu concentrații crescînde cunoscute și notarea indicațiilor corespunzătoare, fie ale diafragmei gradate, fie ale reostatelor, după aducerea de fiecare dată a acului galvanometrului la poziția zero, se poate construi curba etalon necesară. După aceasta, se introduce în locul cuvei cu ultima soluție etalon o cuvă cu soluția de analizat, se aduce acul galvanometrului la poziția zero și se notează indicația diafragmei

gradate sau a reostatului, pe baza căreia se determină, cu ajutorul curbei etalon, concentrația.

3.2.3. APLICAREA EXPERIMENTALĂ PE DIVERSE MATERIALE A COLORANȚILOR (VOPSIREA EXPERIMENTALĂ)

Evaluarea coloranților în privința concentrației sau a nuanței, precum și a unor proprietăți caracteristice ale colorațiilor realizate cu aceștia, se face în laboratoarele coloristice prin metoda practică și simplă de aplicare a lor, la o scară redusă, pe materiale pentru care urmează să fie utilizați; de exemplu, coloranții pentru vopsirea sau imprimarea textilelor se aplică pe fire sau țesături din acestea, coloranții pentru piele se aplică pe bucăți din piele, pigmenții pentru lacuri și vopsele se analizează în amestec cu diverși lianți și materiale de umplutură etc. În toate cazurile, modul de aplicare al unui colorant pe un suport trebuie să respecte procedeul adecvat prescris de producător pentru fiecare produs sau clasă de produse, probele efectuate după procedee modificate nefiind concludente. După aplicarea în aceleași condiții a colorantului etalon și compararea vizuală a mostrelor colorate, se pot aprecia eventualele diferențe de concentrație sau de nuanță, iar prin diverse teste, speciale, se pot evalua și compara proprietățile colorațiilor obținute, referitoare la rezistențele acestora față de diverși agenți fizici și chimici cu care materialele vopsite vin în contact în timpul utilizării lor practice. Vopsirea experimentală este singurul mod de evaluare acolo unde analiza chimică sau colorimetria nu se pot aplica, de exemplu la coloranții de sulf, la pigmenți etc.

Prin încercări variate de aplicare experimentală a coloranților noi, originali, realizați prin sinteze de laborator și, cercetarea proprietăților colorațiilor rezultate, se pot face aprecieri asupra calităților acestora în vederea luării unei decizii referitoare la oportunitatea obținerii lor la scară industrială.

Se cercetează în laborator, de exemplu, modul cel mai corect de aplicare a colorantului pe suport, rezistențele colorațiilor rezultate, la lumină, la apă, la spălat și la alte tratamente, solubilitatea produselor solubile în apă, finețea particulelor, stabilitatea dispersiei apoase la coloranții de dispersie și la cei de cadă etc.

În ceea ce privește produsele noi, concluziile rezultate în urma aplicării experimentale a acestora la scară mică, de laborator, asupra modului cel mai potrivit de vopsire, nu sînt întotdeauna corecte în perspectiva aplicării lor la scară mare, industrială, datorită aparaturii de lucru care diferă în cele două cazuri. De aceea sînt necesare încercări de aplicare a unui colorant nou pe suport și la scară industrială, cu cantități mai mari de substanță, obținută în instalație pilot, pentru a se putea ajunge la concluzii definitive.

Vopsirile experimentale pe textile și piele se efectuează în diverse aparate. În varianta cea mai simplă, se lucrează în vase cilindrice sau cu o mică conicitate, din sticlă, porțelan sau oțel antiacid, de diverse dimensiuni (frecvent de 0,5—1 l, mai rar de 3 l). Pentru încălzire, vasele de vopsire (în număr mare, de exemplu 12 bucăți) sînt cufundate pînă la 2/3 din înălțimea lor în băi mari umplute cu soluții apoase de $CaCl_2$ sau $NaNO_3$, care pot fi încălzite pînă la 110—115°, sau cu glicerină ce poate fi încălzită și mai sus;

prin aceasta se asigură încălzirea la fierbere a soluțiilor din vasele de vopsire. Încălzirea mai multor vase în aceeași baie asigură aceeași temperatură de lucru în fiecare dintre acestea, ceea ce constituie un avantaj în cazul în care se efectuează vopsiri comparative la diverse concentrații ale soluțiilor de colorant. Încălzirea băii se face cu flacără de gaz, electric sau cu abur printr-o serpentină. Baia este acoperită cu un capac prevăzut cu orificii pentru introducerea vaselor în care se efectuează vopsirea, mai largi decît acestea, pe care se pun inele interșanjabile, potrivite la diametrele vaselor (vasele fiind evazate se sprijină pe inele).

Materialul textil pe care se aplică colorantul poate fi sub formă de gheme de fibră netoarsă, de fire sub formă de sculuri sau sub formă de bucăți mici de țesătură sau tricotaj și, în prealabil, este tratat omogen, adecvat naturii lui, adică, după caz, este spălat degresat, albit, mordantat etc. Toate probele unui lot pe care urmează să se facă vopsiri comparative trebuie să fie pretratate la fel și apoi să fie vopsite în condiții identice: aceeași cantitate de lichid și de adaosuri de auxiliari, aceeași temperatură de lucru, aceeași durată etc. De obicei se lucrează cu cantități mici de material textil, 5—10 g, la un raport de mase *material* : *soluție* = 1 : 20, pentru aceasta fiind necesare cantități foarte mici de colorant. De aceea este preferabil să se prepare în prealabil o soluție de concentrație cunoscută dintr-o cantitate mai mare de colorant, din care se ia apoi (pentru lucru) volumul necesar cu o pipetă sau cu un cilindru gradat. În timpul vopsirii este necesară, în cele mai multe cazuri, o agitare a materialului, pentru a obține o colorare uniformă a acestuia. Cînd se lucrează cu sculuri de fir, se introduce prin acestea o baghetă de sticlă care se sprijină de ambele părți pe marginea superioară a vasului, partea inferioară a scului fiind cufundată în lichid; din cînd în cînd se apucă cu degetele partea superioară a scului, se ridică în sus și se întoarce pentru a cufunda apoi în lichid partea care fusese în exterior. În cazul în care se fac vopsiri cu coloranți de sulf sau de cadă, pentru a se evita oxidarea colorantului redus, de către oxigenul din aer, se utilizează baghete de sticlă avînd mijlocul în formă de U, astfel ca tot scul să se afle sub nivelul lichidului. Cînd se lucrează cu ghemotoace de fibră, bucăți de țesătură sau tricotaj, se agită frecvent materialul și lichidul cu o baghetă. În același fel se procedează cînd se vopsesc bucăți de piele.

După terminarea vopsirii, probele de material sînt supuse posttratării (de exemplu oxidare la aer pentru coloranții de cadă și de sulf, săpunire, spălare etc.), apoi se usucă, se lasă să se răcească la temperatura ambiantă și se compară vizual la lumina difuză a zilei (lumină dinspre nord și în nici un caz la soare) sau unor lămpi speciale care imită lumina zilei; comparația se face deci între probele de material vopsite cu colorantul analizat, într-o gamă variată de concentrații și proba de material vopsită cu colorantul etalon la o anumită concentrație intermediară. La efectuarea unor astfel de determinări este nevoie de o experiență îndelungată și o vedere corectă pentru a putea sesiza diferențele mici de nuanță și de concentrație, iar dacă vopsirile cu colorantul analizat diferă simțitor ca nuanță de cele ale etalonului, atunci este foarte greu sau chiar imposibil de estimat concentrația relativă.

La produsele care sînt amestecuri de mai mulți coloranți unitari se face următorul test, pentru a controla echivalența proporției între componenții etalonului și cei ai produsului analizat: se vopsește colorantul anali-

zat și etalonul la concentrații echivalente, iar în soluțiile reziduale (unde mai sînt resturi de coloranți) se vopsesc alte două noi probe în paralel ; trebuie ca nuanțele rezultate la cea de-a doua vopsire cu colorantul analizat și cu etalonul să coincidă.

Uneori, în urma unor tratamente, ca de exemplu la impregnarea materialelor celulozice cu naftoli, urmată de developare cu săruri de diazoniu, este nevoie ca materialul impregnat să fie stors foarte bine, pentru înlăturarea excesului de soluție, înainte de a se trece la developare. În acest caz se utilizează un storcător mic, cu doi cilindri, între care are loc stoarcerea materialului textil.

Există și aparatură perfecționată și mai complicată pentru vopsiri experimentale, care constă din vase de vopsire agitate mecanic și închise ermetic cu capace, în care se poate lucra peste 100°, sub presiune, cum este necesar de exemplu la vopsirea fibrelor poliesterice cu coloranți de dispersie.

Coloranții utilizați pentru *imprimare* pe materiale textile pot fi analizați și ei uneori, în ceea ce privește concentrația și nuanța, prin efectuarea de vopsiri comparative. La *imprimare*, colorarea fibrei are loc prin migrarea colorantului către fibră dintr-o pastă concentrată, care se prepară prin amestecarea colorantului, tipizat în diverse feluri de către producător, cu diverse substanțe auxiliare. Diferența de tipizare pentru un același colorant poate face ca la aceeași concentrație de substanță activă, produsul să coloreze mai mult sau mai puțin intens materialul textil. De aceea, în astfel de cazuri, este necesară și *imprimarea experimentală comparativă* ; operația constă în prepararea unui număr de *peste de imprimare* cu o gamă variată de concentrații ale colorantului analizat și ale colorantului etalon, însă conținînd toate aceeași proporție de apă și de substanțe auxiliare, după care se face *imprimarea* pe bucăți mici de țesătură cu ajutorul unui mic șablon. Developarea colorațiilor se face deodată la toate imprimările, fie prin vaporizare în camere mici de vaporizare, fie prin încălzire în etuve electrice, după caz, apoi urmează spălarea probelor și alte tratamente (de exemplu oxidarea și săpunirea). Final, se usucă probele, se răcesc la temperatura ambiantă și se compară vizual nuanțele acestora.

Evaluarea pigmenților se face în ceea ce privește nuanța și puterea de colorare. Caracteristic pentru pigmenți este faptul că aceste două proprietăți depind de forma fizică a pigmentului, adică de forma de cristalizare și dimensiunea particulelor. Condițiile de sinteză și prelucrarea ulterioară a pigmentului influențează foarte mult forma fizică a acestuia și implicit nuanța și puterea de colorare în mediile în care se află înglobat. Controlul uzual și simplu pentru aprecierea nuanței și puterii de colorare a unui pigment se face, cu ajutorul unei game de vopsele preparate la scară mică, prin amestecarea prin frecare într-un mojar sau într-un dispozitiv mecanic special a produsului analizat cu un pigment alb (ZnO sau TiO_2) și cu ulei de in sau cu un alt liant uleios. Se prepară un număr de astfel de amestecuri, în proporții variate și cunoscute între pigmentul analizat și cel alb, precum și între pigmentul etalon și cel alb. Din fiecare amestec se depune apoi sub formă de strat subțire pe o placă de sticlă cîte o bandă de vopsea și se compară vizual suprafețele colorate, situate alături una de alta. După suprafețele colorate identic ca intensitate cu pigmentul analizat și cu etalonul și cunoscînd pentru fiecare dintre aceștia raportul *pigment colorant* : *pigment alb*, se deduce final raportul concentrațiilor celor doi pigmenți

și se apreciază diferențele de nuanță existente. Pentru pigmenții cărora li se cere *putere mare de acoperire* (cei utilizați la prepararea lacurilor și vopselelor) aceasta se poate aprecia vopsind cu pigmentul analizat și cu etalonul o placă albă pe care se află trasate niște linii negre, ambele produse fiind amestecate doar cu ulei de in (fără pigment alb).

Modul de determinare a rezistențelor colorațiilor pe materialele vopsite (textile și piele), precum și cele ale pigmenților, se prezintă detaliat în standarde de stat și constituie o specialitate pentru cei ce lucrează în laboratoare coloristice.

3.3 IDENTIFICAREA COLORANȚILOR

Identificarea unui colorant în substanță se poate face pe baza următoarelor criterii: a) solubilitate; b) nuanța și proprietăți coloristice ale vopsirii pe un suport; c) reacții de culoare, cu diverși reactivi, ale soluțiilor de colorant sau ale vopsirilor efectuate cu aceste soluții pe un suport; d) cromatografie; e) spectre de absorbție în ultraviolet, vizibil și infraroșu.

Pentru a avea posibilitatea de a compara cu care produs cunoscut este asemănător produsul cercetat, trebuie să existe o colecție mare de eșantioane de coloranți de la diverse firme, cartelele corespunzătoare cuprinzînd colorațiile realizate pe diverse suporturi precum și proprietățile coloristice ale vopsirilor.

Cercetarea unui produs se complică mult în cazul în care acesta este un amestec de mai mulți coloranți, preparat astfel intenționat sau rezultat în urma unor reacții secundare ce au loc în timpul fabricației. În acest caz, identificarea componenților amestecului se poate face eventual după separarea cromatografică a acestora.

Studiul privind identificarea unui colorant cuprinde în prima etapă determinarea prin metode coloristice a clasei tinctoriale din care face parte produsul, în cea de a doua etapă determinarea clasei chimice căreia îi aparține, iar în cea de a treia etapă determinarea structurii chimice (formulei chimice) a colorantului.

3.3.1. DETERMINAREA CLASEI TINCTORIALE DIN CARE FACE PARTE UN COLORANT

În primul rînd se determină dacă colorantul este sau nu solubil în apă, prin aceasta coloranții împărțindu-se în două categorii:

a) *coloranți solubili în apă*: coloranți bazici, acizi, acizi cromatabili, acizi metalcomplecși 1 : 1, acizi metalcomplecși 2 : 1, direcți (substantivi), reactivi, esteri semisulfurici ai unor leucoderivați proveniți de la coloranți de cadă (tip *Indigosol* sau *Antrasol*), coloranți de sulf conținînd sulfură de sodiu în amestec, coloranți pentru mătasea acetat solubili în apă (tip *Ionamine*, *Solacet*), coloranți cu mordant solubilizați prin bisulfitare;

b) *coloranti insolubili în apă*: coloranți de cadă, coloranți de dispersie, coloranți de sulf, coloranți cu mordant (fără grupe sulfonice sau carboxil!), pigmenți, coloranți solubili în solvenți.

În majoritatea cazurilor apartenența unui colorant la o clasă tinctorială se poate determina după modul de comportare a acestuia la diverse încercări de vopsire experimentală pe diverse fibre, precum și după modul de comportare a vopsirilor realizate la tratare cu soluție caldă de săpun (săpunire). Astfel de încercări se fac de obicei pe sculuri mici din fire de material textil, spălate în prealabil și vopsite apoi în soluții de coloranți, în general la un raport de greutate *material textil : soluție apoasă de colorant* = 1 : 20 ... 1 : 30. Săpunirea vopsirilor realizate, pentru a determina în ce măsură colorantul este cedat, se face prin încălzirea unei împletituri a unui fascicul de fir colorat cu un fascicul de fir necolorat, din același material sau din alt material, după caz, timp de 0,5 h, într-o soluție ce conține 5 g săpun/l, la 40° (în alte cazuri 5 g săpun + 2 g sodă/l, la 60°), la un raport de greutate *material textil : soluție apoasă de săpun* = 1 : 50.

În continuare, se prezintă comportarea coloranților din fiecare clasă tinctorială la diverse teste.

3.3.1.1. Coloranți solubili în apă

Coloranți bazici

Astfel de coloranți sînt precipitați din soluție apoasă, slab acidulată cu acid acetic, prin adăugare de soluție 5% de tanin și 5% acetat de sodiu (cristalizat). Nu vopsesc bumbacul ca atare, eventual doar îl murdăresc puțin însă vopsesc la 40—50°, din soluție acidulată cu acid acetic, bumbacul mordantat în prealabil prin impregnarea cu soluție de tanin și fixarea acestuia pe fibră prin tratare cu soluție diluată de *emetic* [1]. Coloranții bazici vopsesc lîna și fibrele poliacrilonitrilice din baie fierbinte, slab acidulată cu acid acetic. Sînt precipitați din soluție neutră sau slab acidă de către coloranți care conțin grupe sulfonice sau carboxilice în moleculă.

Coloranți acizi, acizi cromatabili, metalcomplecși 1 : 1 și metalcomplecși 2 : 1

Toți acești coloranți nu vopsesc fibrele celulozice, eventual doar le murdăresc puțin, însă prin săpunire se îndepărtează complet. Vopsesc lîna din băi apoase acide [2], la fierbere. Existența coloranților metalcomplecși 1 : 1 sau 2 : 1 este dovedită prin identificarea metalului (crom, cobalt) în cenușa rezultată după calcinarea unei probe de produs. Coloranți metalcomplecși 1 : 1 sau 2 : 1 se pot deosebi unii de ceilalți în felul următor : coloranții metalcomplecși 2 : 1 vopsesc lîna și fibrele poliamidice din băi apoase neutre sau slab acide (CH_3COOH), la fierbere, epuizarea băii de vopsire fiind foarte înaintată ; coloranții metalcomplecși 1 : 1 vopsesc foarte slab lîna din băi apoase acidulate slab cu acid acetic, epuizarea băii de vopsire fiind slabă (rămîne foarte mult colorant în baie), însă din băi acidulate cu acid sulfuric (10% H_2SO_4 față de greutatea materialului textil) vopsirea lînii, la fierbere, se face intens, epuizarea băii de vopsire fiind foarte înaintată în acest caz.

Rezistențele de cedare a colorantului de pe fibră prin săpunire la 60° sînt mult mai mari în cazul coloranților metalcomplecși 1 : 1 și 2 : 1 față de coloranții acizi obișnuiți și coloranții acizi cromatabili încă necromați. De altfel, coloranții acizi obișnuiți și cei cromatabili necromați sînt aproape complet îndepărtați de pe lînă prin fierberea acestuia cu soluție de NH_3 1—2%.

---

[1] Tartrat de potasiu și antimonil $K(SbO)[C_4H_4O_6 \cdot 1/2\ H_2O]$

[2] Aciditatea băii diferă de la o grupă de produse la alta.

Coloranții acizi și acizi cromatabili vopsesc lîna la fierbere, în funcție de natura colorantului, fie în băi slab acide (circa 5% CH_3COOH și 10% $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ față de greutatea fibrei), fie în băi mai puternic acide (4% H_2SO_4 și 10% $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ față de greutatea fibrei). Se vopsește întîi lîna în mediu slab acid și dacă se constată o epuizare insuficientă a colorantului în baie se încearcă apoi varianta de vopsire în mediu mai puternic acid. Pentru a se determina dacă colorantul este acid cromatabil, jumătate din materialul vopsit (lîna) în mediu acid se tratează mai departe, în aceeași baie de vopsire (eventual acidulată cu încă 1—2% H_2SO_4 față de greutatea fibrei), începînd de la 70°, cu circa 1% $K_2Cr_2O_7$ (raportat la greutatea materialului), timp de 0,5 h, la fierbere ; dacă are loc o schimbare de culoare a materialului astfel tratat, față de cel netratat cu dicromat și rezistența la săpunire la 60° crește considerabil, înseamnă că s-a lucrat cu un colorant acid cromatabil.

Coloranți direcți (substantivi)

Acești coloranți vopsesc fibrele celulozice la 50—90° din băi neutre sau slab alcaline [1], conținînd sare ($NaCl$ sau $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, 10—20% față de greutatea materialului), iar colorațiile obținute nu cedează decît puțin colorant prin spălare cu apă caldă de 40—50° ; prin săpunire la 60°, în prezență de bumbac nevopsit, este cedată în mod simțitor acestuia o parte din colorant de către mostra vopsită (depinde și de natura colorantului respectiv).

Dacă prin posttratarea cu soluție diluată de sulfat de cupru (2% $CuSO_4$ și 1% CH_3COOH) a materialului celulozic vopsit cu un colorant direct și spălat cu apă, nuanța colorației se modifică puțin și rezistența la săpunire crește mult, înseamnă că produsul cercetat este un colorant direct cuprabil, care are în moleculă grupe capabile să formeze complecși cu metalele.

Dacă prin tratarea materialului celulozic, vopsit și spălat, cu soluție rece de $NaNO_2$ (2% față de greutatea materialului) și soluție de H_2SO_4 (5% față de greutatea materialului) apoi în altă baie cu soluție rece diluată de 2-naftolat de sodiu (1,5% față de greutatea materialului) are loc o modificare de culoare și o mărire accentuată a rezistenței la săpunire, înseamnă că produsul cercetat este un colorant direct diazotabil.

Coloranții substantivi pot vopsi, mai mult sau mai puțin, în funcție de natura produsului utilizat, lîna și mătasea naturală, la temperatură ridicată, mai accentuat în cazul acidulării slabe, cu acid acetic, a băii de vopsire.

Coloranți reactivi

Afinitatea (substantivitatea) acestor coloranți pentru fibrele celulozice în lipsa clorurii de sodiu și alcalinității din baia de vopsire este foarte redusă. Dacă se introduce sare în baie, atunci este preluată o cantitate mai mare de colorant de către fibră, dar la spălare cu apă cea mai mare parte din acesta se detașează de pe fibră. Prin alcalinizarea băii cu sodă sau cu fosfat trisodic și menținerea materialului celulozic un timp mai îndelungat în soluție, la o temperatură care variază între 25° și 80°, în funcție de tipul de colorant reactiv utilizat [2], are loc reacția de fixare pe fibră a unei părți din colorant, o anumită parte din acesta fiind transformat într-o formă inactivă. După spălarea repetată a materialului vopsit, pentru îndepărtarea coloran-

[1] Niciodată din băi acide

[2] Se fac încercări de vopsire pe rînd la 25°, 40° și 60°, pentru a determina temperatura optimă de fixare a colorantului reactiv pe fibra celulozică.

tului inactivat, fixat superficial, urmează săpunirea la 60° care arată o rezistență excepțională la cedare a colorației (bumbacul alb ce însoțește mostra vopsită rămîne necolorat); acesta este un indiciu că s-a lucrat cu un colorant reactiv (deosebire față de coloranții substantivi care se detașează într-o anumită măsură prin săpunire și colorează bumbacul alb prezent).

După o altă variantă de vopsire, materialul celulozic se imbibă cu o soluție concentrată de colorant, conținînd și NaCl, se stoarce și se introduce apoi pentru fixare, cîteva minute, într-o soluție de NaOH 2%, la 85%, după care se spală.

Coloranți de tip Indigosol (Antrasol)

Aceștia sînt săruri de sodiu ale esterilor semisulfurici ai leucoderivaților unor coloranți de cadă. Soluțiile lor apoase, tratate cu un agent oxidant ($NaNO_2$, $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$), încălzite la 50—60° și acidulate cu acid sulfuric, formează prin hidroliză și oxidare colorantul de cadă corespunzător, insolubil. Precipitatul filtrat se tratează la 30—50° cu soluție de NaOH și $Na_2S_2O_4$, rezultînd leucoderivatul colorantului, solubil, care vopsește bumbacul; după oxidare la aer, colorația rezultată prezintă rezistență foarte mare la săpunire.

Coloranții solubili pentru mătasea acetat, de tip *Ionamine* și *Solacet*, precum și coloranții cu mordant solubilizanți prin bisulfitare, se deosebesc de coloranții de tip *Indigosol* prin aceea că după acidulare și încălzire formează prin hidroliză precipitate care tratate cu ditionit de sodiu în mediu alcalin (NaOH) nu se transformă în leucoderivați, solubili, capabili să vopsească bumbacul.

Identificarea prin vopsire a unui colorant de tip *Indigosol* se face în felul următor: se impregnează un scul de bumbac într-un volum de zece ori mai mare de soluție apoasă ce conține circa 20 g/l colorant, 50 g/l $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ și 20 g/l $NaNO_2$, la o temperatură inițială de 60° și lăsînd să se răcească la 30°, apoi se stoarce și se introduce sculul pentru developare (hidroliză și oxidare) într-o soluție apoasă de concentrație 60 g/l H_2SO_4, timp de 1 min. După spălare și săpunire la 50°, pentru îndepărtarea colorantului superficial, nefixat de fibră, dacă se supune mostra vopsită la o săpunire energică la 60—70°, în prezență de bumbac alb, nu se va observa nici o cedare de colorant de pe mostră pe bumbacul alb.

Coloranți de sulf conținînd sulfură de sodiu în amestec

Acest tip de produse nu se mai fabrică în prezent. Soluția apoasă, caldă, a unor astfel de produse, conținînd și NaCl, vopsește fibrele celulozice. Prin acidularea soluțiilor apoase ale acestor produse se degajă H_2S și precipită colorantul sub formă de produs tiofenolic liber.

Coloranți pentru mătasea din acetat de celuloză, solubili în apă, de tip Ionamine sau Solacet

Și acest tip de produse nu se mai fabrică în prezent. Prin fierbere cu soluție de HCl, diluare și răcire, formează prin hidroliză coloranți de dispersic, insolubili, care, după izolare prin filtrare, și dispersare, pot servi la vopsirea mătăsii acetat.

Soluțiile produselor de tip *Ionamine* sau *Solacet* vopsesc acetatul de celuloză, poliamidele și lîna în mediu slab acid.

Notă. Produsele de tip *Ionamine* sînt de forma $Col-NHCH_2SO_3Na$, iar cele de tip *Solacet* de forma $Col-N(R)CH_2CH_2OSO_3Na$ (Col = rest de colorant).

3.3.1.2. Coloranți insolubili în apă

Coloranții de cadă și cei de dispersie se livrează de obicei sub formă de pulberi sau de paste apoase, în care particulele fine de colorant sînt amestecate cu diverse substanțe auxiliare cu acțiune dispersantă.

Dispersarea coloranților se face prin măcinarea precipitatelor lor umede, care se obțin din fabricație, în prezență de agenți de dispersie. Particulele fine rezultate în urma dispersării (1—5 μ) pot fi observate la microscop din dispersia lor apoasă.

Se livrează sub formă de paste conținînd particule fine și unii pigmenți utilizați pentru imprimare, cu lianți speciali, pe textile (tip *Helizarin*, *Microdis*).

Coloranți de cadă

Toți coloranții de cadă se transformă, prin reducere cu $Na_2S_2O_4$ în soluție de NaOH, în săruri de sodiu solubile ale leucoderivaților lor, avînd de cele mai multe ori culori diferite decît ale produselor inițiale. Prin introducere de fibre celulozice în soluția unui leucoderivat, acesta se fixează substantiv pe materialul textil, după care, prin oxidare la aer, se transformă în colorantul de cadă, inițial, din care a provenit prin reducere, rămînînd fixat rezistent în spațiile intermicelare ale fibrelor.

Întrucît modul de aplicare pe materiale textile celulozice diferă după natura colorantului de cadă, se poate încerca vopsirea cu acesta în două variante simplificate.

Pentru circa 10 g fir de bumbac se încălzesc aproximativ 0,1 g colorant pulbere sau 0,5 g pastă umedă de colorant, la 50—60°, într-o soluție formată din 0,8 g $Na_2S_2O_4$ și 1 g NaOH în 25 ml apă. După formarea leucoderivatului, solubil, se diluează amestecul cu apă pînă la volumul de 200 ml și se încearcă vopsirea în două variante, după cum urmează;

a) se mai adaugă 0,2 g $Na_2S_2O_4$ și 1 g NaOH și se încălzește 0,5 h la 50—60°, pentru vopsirea bumbacului;

b) se adaugă 0,2 g $Na_2S_2O_4$ și 3 g NaCl și se menține 1 h la 30—40°, pentru vopsirea bumbacului.

După vopsire, prin ambele variante, se scoate materialul textil la aer, pentru reoxidare, se spală cu apă și se săpunește la 50°. Dacă colorația rezultată rezistă la săpunire energică, la 60—80° (nu pătează deloc bumbac alb însoțitor), înseamnă că s-a lucrat cu un colorant de cadă.

Pe de altă parte, dacă dispersia de colorant în apă nu vopsește fibrele de acetat de celuloză la 80—90° este o dovadă că produsul respectiv nu este un colorant de dispersie. De asemenea, partea solidă a dispersiei, izolată prin filtrare și apoi uscată, nu se dizolvă în acetonă ca în cazul coloranților de dispersie.

Coloranți de dispersie

Dispersia apoasă a unor astfel de produse vopsește la fierbere fibrele de acetat de celuloză și cele de poliamidă (unele vopsesc și fibrele poliesterice). Colorantul uscat, izolat de substanțele auxiliare însoțitoare, este într-o anumită măsură solubil în acetonă și alți solvenți polari.

Coloranți de sulf

Aceste produse se dizolvă în soluție de sulfură de sodiu sub forma sărurilor de sodiu ale unor mecaptoderivați („leucoderivați"), care după adăugare de NaCl vopsesc la cald fibrele celulozice, iar prin oxidare la aer se reface coloranția inițială, de bază.

Prin încălzirea unui colorant de sulf cu $SnCl_2$ în soluție diluată de HCl se degajă H_2S, ce poate fi detectat după miros sau cu ajutorul unei hîrtii de filtru îmbibate cu acetat de plumb, adusă la gura balonului în care se efectuează reacția.

Coloranți cu mordant

Pentru depistarea unor astfel de produse se efectuează în paralel două probe : într-un vas se tratează lînă cu suspensie de colorant, la fierbere, iar în alt vas se tratează la fierbere lînă mordantată [1)] în prealabil cu crom, cu suspensie de același fel de colorant. Dacă produsul este cu colorant cu mordant, lîna mordantată va fi intens colorată iar lîna nemordantată va fi doar slab murdărită ; coloratia de pe lîna mordantată va fi rezistentă la săpunire la 60°, pe cînd cea de lînă nemordantată se va detașa complet prin săpunire.

Coloranții cu mordant solubilizați prin bisulfitare se vor comporta în mod asemănător la vopsire. În afară de aceasta, prin fierberea soluțiilor apoase ale acestora cu acetat de crom sau de aluminiu, urmată de răcire, se formează complecși care precipită.

Pigmenți

Aceștia se prezintă sub formă de pulberi de particule fine, de circa 10 μ, în general insolubili sau extrem de greu solubili în solvenți nepolari (benzen, toluen, xilen, petrol etc.) sau polari (acetonă, alcool, acid acetic etc.).

Din această categorie de produse fac parte și unii derivați provenind de la coloranți acizi, ca săruri insolubile de calciu, bariu, stronțiu, mangan etc., precum și de la coloranți bazici, ca săruri de acizi complecși cum sînt acidul fosforwolframic, fosformolibdenic, silicowolframic, cuproferocianhidric. Produsele, care se prezintă sub formă de săruri de Ca, Ba, Sr, Mn ale unor coloranți acizi, dau la fierbere îndelungată cu soluții de sodă mici cantități de sare de sodiu corespunzătoare a colorantului respectiv, solubil în apă ; din soluția de colorant astfel rezultată se poate vopsi lîna, prin acidulare și încălzire la fierbere.

Prezența metalului respectiv poate fi dovedită prin analiza cenușii rezultate la calcinare, atît la produsele derivate de la coloranții acizi, cît și la cele provenite de la coloranții bazici.

Coloranți solubili în solvenți

Unii dintre acești coloranți sînt mai solubili în solvenți polari, alții în solvenți nepolari, iar prin dispersare în apă, nu colorează fibrele de bumbac, lînă, acetat de celuloză, nylon.

3.3.2. DETERMINAREA CLASEI CHIMICE CĂREIA ÎI APARȚINE UN COLORANT

Modificările de culoare pe care le suferă un colorant sub acțiunea unor reactivi chimici, fie ca atare, fie după ce a fost aplicat pe o fibră textilă potrivită, permit în multe cazuri să se determine clasa chimică căreia îi aparține sau să se restrîngă numărul de clase chimice din care ar putea face parte.

---

1) Pentru mordantare, se introduce lîna la 70° într-o soluție conținînd 3% $K_2Cr_2O_7$ și 3% acid tartric (în raport cu greutatea lînii), se încălzește la fierbere și se spală cu apă.

În general, la prima determinare se urmărește comportarea colorantului la reducere și reoxidare. Un test mai vechi și destul de simplu, elaborat de *A. G. Green*, care se aplică încă de pe vremea cînd numărul produselor fabricate era mult mai mic decît în prezent, clasifică coloranții după comportarea acestora la tratare cu praf de zinc și acid acetic, urmată de reoxidare. La tratarea unui colorant cu praf de zinc și acid acetic pot exista următoarele cazuri :

a) produsul rămîne nemodificat — nu a avut loc reducerea ;

b) produsul își modifică culoarea, fără a fi decolorat sau distrus complet ;

c) produsul se decolorează complet, prin descompunere sau prin transformare în leucoderivat.

În cazul în care modificarea de culoare sau decolorarea se datorește formării unui leucoderivat, se poate restabili culoarea inițială a produsului prin oxidare la aer sau sub acțiunea unui agent oxidant.

Pentru efectuarea operației de reducere se introduce într-o soluție sau suspensie apoasă caldă de colorant (aflat într-o eprubetă) o mică cantitate de praf de zinc, apoi se adaugă picătură cu picătură soluție CH_3COOH 5% pînă ce se observă o decolorare, sau nu, a amestecului. În cazul în care a avut loc o decolorare sau o modificare de culoare, se separă prin decantare partea superioară a lichidului din eprubetă, pentru a îndepărta excesul de zinc și din lichidul decantat se pune o picătură pe hîrtie de filtru, apoi se lasă la aer pentru reoxidare. Dacă după două minute nu s-a refăcut culoarea inițială, se atinge pata de pe hîrtia de filtru cu o soluție acidă diluată de permanganat de potasiu (conține 1 g $KMnO_4$ și 2 g H_2S_4O la litru) ; eventual, se aduce hîrtia peste o flacără de gaz pentru a accelera reacția de oxidare prin încălzire. La unele produse, revenirea la culoarea inițială este întîrziată sau împiedicată de aciditatea mediului, de aceea în astfel de cazuri se aduce hîrtia de filtru la gura unei sticle în care se află soluție de NH_3.

Comportarea coloranților din diverse clase chimice la tratarea reductivă cu praf de zinc și acid acetic este arătată în tabelul 3.1.

Într-o variantă apărută ulterior celei de mai sus, mai perfecționată și care se bazează în esență tot pe reducere și reoxidare, se efectuează separat acest test cu coloranții solubili în apă și cu cei insolubili în apă, iar în unele cazuri se ține seamă și de eventuala cunoaștere prealabilă a clasei tinctoriale căreia îi aparține produsul cercetat.

La *coloranții solubili în apă* se studiază comportarea soluției lor apoase la temperatura obișnuită (20—25°) și la 60° prin tratare cu hidrosulfit (ditionit) de sodiu, respectiv cu soluție NaOH 5% și apoi cu hidrosulfit. Dacă are loc o decolorare sau o modificare de nuanță a soluției, se ia o picătură din amestecul redus și se pune pe o hîrtie de filtru, apoi se observă comportarea petei probei reduse cu hidrosulfit de sodiu, prin expunere la aer, respectiv comportarea petei probei reduse cu soluție NaOH 5% și hidrosulfit de sodiu, prin atingere cu o picătură de soluție apoasă ce conține 2% persulfat de potasiu ($K_2S_2O_8$) și 2% H_2SO_4. Comportarea caracteristică a diverselor clase chimice de coloranți este prezentată în tabelul 3.2. În unele cazuri se efectuează suplimentar și un test de reducere a unei probe de colorant (solubil în apă), prin tratare cu praf de zinc și acid acetic, precum și diverse alte teste.

La *coloranții insolubili în apă* se studiază comportarea suspensiei lor apoase prin tratare la cald cu soluție de NaOH și hidrosulfit de sodiu, cînd

Tabelul 3.1

Comportarea diverselor clase chimice de coloranți la tratarea cu praf de zinc și acid acetic

Clasa chimică de coloranți	Efectul observat
Azinici, oxazinici, tiazinici, acridinici, ftaleinici (violeți și albaștri), indigoizi	Culoarea inițială revine prin expunere la aer
Trifenilmetanici, ftaleinici (roșii)	Culoarea nu revine prin expunere la aer, ci doar prin tratare cu agenți oxidanți
Nitrozo, nitro, azoici	Culoarea inițială nu revine prin expunere la aer și nici prin tratare cu agenți oxidanți
Chinolinici, tiazolici	Culoarea produsului inițial se menține (nu este afectată) sau se observă doar o slabă decolorare
Antrachinonici	Nu se observă o decolorare, ci doar o schimbare de nuanță

se pot observa următoarele efecte : a) solubilizarea produsului cu modificarea colorației, soluția rezultată avînd proprietatea de a vopsi, sau nu, fibre celulozice (bumbac) ; b) decolorare completă cu sau fără solubilizare ; c) produsul rămîne insolubil, iar culoarea acestuia nu se modifică. În cazul în care are loc o modificare de culoare sau decolorare completă, se tratează proba redusă, în eprubetă sau punînd o picătură din aceasta pe o hîrtie de filtru, cu soluție acidă de persulfat de potasiu, cînd poate, sau nu, să reapară colorația inițială. Separat, se mai efectuează un test de încălzire la fierbere a unei probe de produs cu soluție Na_2CO_3 5% și a unei alte probe de produs cu etanol 95% și se observă dacă are loc o solubilizare sau eventual o colorare a lichidului în care produsul rămîne suspendat.

În cazul în care se cunoaște clasa tinctorială căreia îi aparține colorantul insolubil, se poate determina de multe ori cu ajutorul testelor de mai sus pe baza indicațiilor date în tabelul 3.3, clasa chimică căreia ar putea aparține colorantul analizat.

După ce s-au efectuat testele descrise mai sus și s-a restrîns domeniul în care trebuie căutată natura colorantului cercetat, se trece apoi la etapa următoare în care se compară caracteristicile acestuia cu cele ale unei serii de coloranți comerciali disponibili, cunoscuți ca structură, din aceeași clasă tinctorială și din aceeași clasă chimică, pentru a vedea dacă există identitate între vreunul dintre aceștia și produsul analizat.

În primul rînd se efectuează cu colorantul cercetat vopsiri la diverse intensități, pe material textil adecvat (fir sau țesătură) clasei tinctoriale din care face parte produsul, conform procedeului uzual de aplicare pentru clasa tinctorială respectivă. Se compară apoi mostrele vopsite astfel obținute,

Tabelul 3.2

Comportarea diverselor clase chimice de coloranți solubili în apă la reducere cu bidrosulfit de sodiu și apoi oxidare cu aer, precum și la alte teste

Clasa chimică de coloranți	Efectul observat la reducere cu $Na_2S_2O_4$ în mediu		Comportarea soluției reduse cu $Na_2S_2O_4$ în mediu alcalin prin		Alte teste
	neutru	alcalin	expunere la aer	tratare cu $K_2S_2O_8$ în mediu acid	
1	2	3	4	5	6
Nitro	Decolorare	Decolorare	Culoare nu revine	Culoarea nu revine	—
Nitrozo	Decolorare	Decolorare	Culoare nu revine	Culoarea nu revine	De obicei complecși cu fer; se face test pentru identificarea ferului (de ex. pentru *Verde Naftol B*)
Azoici	Decolorare	Decolorare	Culoare nu revine	Culoarea nu revine	Se fac teste pentru identificare crom, cupru, cobalt, teste de cedare coloranți și diverse reacții de culoare
Tiazolici	Decolorare totală sau parțială	Decolorare totală sau parțială	—	—	Se face test pentru *Primulină* sau *Tioflavină*
Difenilmetanici (tip *Auramină*)	Nu se decolorează sau se decolorează puțin	Nu se decolorează sau se decolorează puțin	—	Culoarea revine	—
Trifenilmetanici (Aminici și fenolici)	Decolorare parțială	Decolorare	Culoare revine în unele cazuri	Culoarea revine	Se decolorează prin tratare la cald cu Zn și CH_3COOH. Coloranții trifenilmetanici acizi sînt decoloranți cu $Na_2S_2O_4$ în mediu neutru, apoi culoarea revine doar prin tratare cu $K_2S_2O_8$ în mediu acid
Xantenici — pironine — ftaleine	Decolorare parțială Nu se decolorează sau se decolorează foarte puțin	Decolorare Decolorare	Culoarea revine în unele cazuri Culoarea revine	Culoarea revine Culoarea revine	Se decolorează prin tratare la cald cu Zn și CH_3COOH. Dacă dnpă oxidare cu $K_2S_2O_8$ în mediu acid se face extracție cu eter și rezultă o soluție colorată, înseamnă că este un colorant ftaleinic acid.

Tabelul 3.2-continuare)

1	2	3	4	5	6
Acridonici	Galben	Decolorare	Culoare revine	Culoarea revine	—
Oxazinici	Decolorare	Decolorare	Culoarea revine	Culoarea revine sau trece la brun	—
Dioxazinici (tip *Albastru Suprasirius*)	Decolorare	Decolorare	Culoarea revine	Culoarea revine	
Tiazinici	Decolorare	Decolorare	Culoarea revine	Culoarea revine sau se modifică	Coloranții bazici cu mordant, oxazinici și tiazinici, sînt precipitați din soluții cu CrF_3
Antachinonici — acizi — solubili pentru acetat de celuloză (*Solacet*) — de cadă solubilizați (*Indigosol*)	Nu se decolorează, nuanța se modifică Nu se decolorează, nuanța se modifică Nu se decolorează, nuanța se modifică	Nu se decolorează, nuanța se modifică — Nu se decolorează, nuanța se modifică	Culoarea revine — Precipitat colorat	Culoarea revine —	— Încălzire la fierbere cu soluție de HCl, apoi se testează filtratul pentru identificare H_2SO_4 și precipitatul pentru a depista o aminoantrachinonă Se analizează precipitatul ca în cazul coloranților de cadă
Indigoizi — acizi — de cadă solubilizați (*Indigosol*)	Soluție galbenă Soluție galbenă	Soluție galbenă Soluție galbenă	Culoarea revine Precipitat colorat	Precipitat colorat Precipitat colorat	— Se analizează precipitatul ca în cazul coloranților de cadă
Ftalocianinici: — acizi (sulfonici) — bazici	Purpuriu Precipitat verde-albăstrui	Purpuriu Precipitat verde-albăstrui	Culoarea revine —	Verde —	— —
Cianinici	Nu se decolorează	Decolorare	Culoarea revine	Culoarea revine	Decolorare prin tratare la cald cu Zn și CH_3COOH
Chinolinici (tip *Galben Chinolinic*)	Nu se decolorează	Nu se decolorează; precipitat galben	—	—	—

Tabelul 3.3

Comportarea diverselor clase chimice de coloranți insolubili în apă la reducere cu hidrosulfit de sodiu alcalin și apoi oxidare cu persulfat de potasiu în mediu acid, precum și la alte teste

Clasa chimică de coloranți	Efectul observat la reducere cu $Na_2S_2O_4$ în mediu alcalin	Comportarea soluției reduse la tratare cu $K_2S_2O_8$ în mediu acid	Comportarea unei probe de produs la fierbere cu	
			soluție Na_2CO_3 5%	etanol 95%
1	2	3	4	5
Pigmenți nitro	Decolorare	Culoare nu revine	Colorație caracteristică în mediu puternic alcalin	Unii se solubilizează
Coloranți pentru acetat de celuloză				
— derivați antrachinonici	Solubilizare, cu modificare de culoare	Culoarea revine	Nu se solubilizează	Solubilizare
— derivați azoici	Decolorare	Culoare nu revine	Nu se solubilizează	Solubilizare
Coloranți ftaleinici	Decolorare	Culoare revine	Solubilizare	Solubilizare
Coloranți de sulf	Soluție galbenă sau galben-brună care vopsește bumbacul	Culoarea revine	Nu se solubilizează	Nu se solubilizează
Coloranți de cadă sulfurizați (ex. *Albastru Hidron*)	Soluție galbenă sau galben-brună, care vopsește bumbacul	Culoarea revine	Nu se solubilizează	Nu se solubilizează
Coloranți de cadă indigoizi și tioindigoizi	Soluție galbenă, brună sau oranj, care vopsește bumbacul	Culoare revine	Nu se solubilizează	Nu se solubilizează
Coloranți de cadă antrachinonici	Soluție colorată intens, care vopsește bumbacul	Culoarea revine	Nu se solubilizează	Nu se solubilizează

1	2	3	4	5
Coloranți cu mordant : — derivați antrachinonici — derivați nitrozofenolici — derivați ftaleinici — derivați oxazinici	Soluție roșie-brună, care nu vopsește bumbacul Decolorare Decolorare Decolorare	Culoarea revine Culoare nu revine Culoarea revine Culoarea revine	Solubilizare Solubilizare Solubilizare Solubilizare	Solubilizare Solubilizare Nu se solubilizează Unii se solubilizează
Pigmenți azoici	Decolorare	Culoare nu revine	Nu se solubilizează	Unii se solubilizează
Lacuri ale unor coloranți cu mordant (tip *Roșu turcesc* -din *alizarină*)	Soluție colorată	Culoare nu revine neapărat la cea inițială	Nu se solubilizează	Nu se solubilizează
Lacuri de coloranți direcți, acizi și acizi mordantabili	Decolorare	Culoare nu revine	Solubilizare, soluția vopsește bumbac sau lină prin metodele uzuale	—
Lacuri de coloranți bazici (*Fanal*)	—	—	Lacul se descompune. Soluția colorantului bazic în acid acetic vopsește bumbac mordantat cu tanin	—
Induline și nigrosine	Nu se solubilizează	—	Nu se solubilizează	Unii sînt solubili
Ftalocianine	Nu se solubilizează	—	Nu se solubilizează	Nu se solubilizează
Galben de chinolină	Nemodificat	—	Nu se solubilizează	Solubilizare

cu mostre vopsite, realizate în paralel, cu coloranți cu structură cunoscută, din aceeași clasă tinctorială, din cartelele de coloranți ale unui număr cît mai mare de producători și se determină acele produse cu care asemănarea de culoare este mai mare. Avînd la dispoziție în colecție și etaloane ale produselor selectate cu care se face comparația, se efectuează, cu acestea din urmă, vopsiri la diverse intensități pe același material textil utilizat pentru colorantul cercetat și se compară din nou, cu atenție, mostrele vopsite cu produsul analizat, cu mostrele vopsite cu coloranții de comparație (etalon). În acest fel se poate determina gama de produse printre care există probabil colorantul identic cu cel cercetat.

Notă. În cazul în care se analizează un pigment, acesta se freacă cu oxid de zinc și ulei de in, apoi vopseaua rezultată se aplică pe un suport; în paralel se aplică pe un suport asemănător, vopseaua preparată în același mod dintr-un pigment etalon, după care se compară nuanțele mostrelor vopsite.

În continuare, se compară spectrul de absorbție în vizibil al colorantului cercetat cu spectrele de absorbție în vizibil ale coloranților de comparație, din soluții obținute prin dizolvarea produselor respective, după caz, în apă, acid sulfuric concentrat, acid sulfuric concentrat (96%) conținînd și acid boric, diverși solvenți organici etc.

După ce se găsește un eluent potrivit pentru cromatografierea colorantului cercetat (ceea ce este destul de dificil și uneori chiar imposibil în cazul unor produse insolubile în solvenții uzuali), se efectuează cromatograme comparative ale acestuia împreună cu coloranții de comparație. În cazul în care spotul unuia dintre coloranții de comparație are același R_f ca și spotul colorantului cercetat, înseamnă că cei doi coloranți pot fi identici, dacă și alte caracteristici ale celor două produse confirmă acest lucru. Mai jos sînt prezentate *reacțiile caracteristice de culoare* pentru unii coloranți, care pot servi la identificarea acestora; unele dintre acestea se pot efectua și pe mostre vopsite cu coloranții respectivi, eliminîndu-se astfel influența exercitată de adaosurile de auxiliari ce însoțesc colorantul în substanță.

Culoarea caracteristică rezultată ca urmare a acțiunii diverșilor reactivi asupra colorantului cercetat sau asupra mostrei vopsite cu acesta pe un material textil, poate fi în unele cazuri deosebită de cea inițială și sensibil diferită de la un colorant la altul, ceea ce poate ușura identificarea.

— Unii *coloranți azoici* dau culori caracteristice prin dizolvare în acid sulfuric concentrat. Coloranții azoici sînt parțial sau complet decolorați de apa de brom și unul din produsele rezultate prin scindare este de obicei bromura de diazoniu a diazocomponentei primare; prin cuplarea acesteia cu 2-naftol în mediu alcalin și analiza colorantului nou rezultat prin reacții de culoare, se poate lărgi sfera de cunoștințe necesare identificării colorantului cercetat. Scindarea reductivă a coloranților azoici, prin încălzire la fierbere cu $SnCl_2$ în soluție de HCl și eliminarea ionilor de staniu prin electroliză, apoi identificarea unora dintre compușii rezultați (în urma scindării) prin cromatografiere sau prin alte metode (utilizate la determinarea structurii coloranților azoici — v. cap. următor), operații care se efectuează atît cu colorantul cercetat, cît și cu coloranții bănuiți a fi identici, constituie o metodă sigură de identificare a produsului analizat.

— Drept criteriu de recunoaștere a unor *coloranți de cadă indigoizi, antrachinonici și policiclocetonici*, servește culoarea soluției acestora obținută

prin dizolvare la cald în acid sulfuric concentrat, în acid sulfuric concentrat și acid boric, în acid azotic concentrat și apoi tratare cu perhidrol, în acid sulfuric concentrat și apoi tratare cu iodat de potasiu ; de asemenea, se mai efectuează în același scop tratarea colorantului de cadă cu etanol și soluție de $SnCl_2$ sau dizolvare în piperidină, apoi se observă fluorescența amestecului rezultat în lumină ultravioletă.

— Culoarea soluției alcaline a leucoderivaților unor *coloranți de cadă și de dispersie antrachinonici și policiclocetonici* este de obicei deosebită de cea a colorantului inițial (neredus) și se modifică prin acidulare atentă [1], pentru punerea în libertate a formei acide a leucoderivatului.

— O serie de *coloranți, azoici, indigoizi și cîtiva antrachinonici,* formează săruri sau compuși de coordinație (complecși), avînd culori caracteristice, prin tratare cu soluție de KOH în piperidină.

— *Unii coloranți care au grupe hidroxi(OH) în moleculă* dau colorații caracteristice prin tratare cu KOH în etanol.

— Identificarea unor *coloranți cu mordant,* aparținînd diverselor clase chimice, se poate face după culoarea caracteristică pe care o dau în urma vopsirii cu aceștia a unor țesături impregnate cu fîșii înguste de mordant pe bază de hidroxizi de aluminiu, fer, crom, nichel, cobalt, titan, staniu, stibiu și cupru.

— La *colorații solubili în apă,* din toate clasele chimice, variațiile de culoare care au loc prin trecerea soluției acestora de la pH alcalin la pH acid sînt caracteristice, servind de asemenea la identificarea produselor.

— În unele cazuri, determinarea punctului de topire al unui colorant (fără grupe sulfonice și purificat în prealabil prin recristalizare dintr-un solvent potrivit) servește la identificarea acestuia.

În decursul anilor au fost publicate în literatura de speciali tabele cuprinzînd benzile caracteristice de absorbție ale coloranților arilmetanici, azinici, oxazinici, tiazinici, hidroxiantrachinonici, azofenolici și hidroxicetonici, precum și reacțiile caracteristice de culoare pentru un număr mare de coloranți unitari uzuali, fabricați de diverși producători ; o parte din aceste date sînt prezentate și în *Colour Index,* permițînd de multe ori să se identifice unii coloranți cercetați fără a fi nevoie de produși de comparație. Avîndu-se însă în vedere faptul că numărul de coloranți noi care se fabrică este mereu în creștere, datele prezentate mai sus nu sînt întotdeauna suficiente pentru identificarea clasei chimice căreia îi aparține un colorant necunoscut, ceea ce face ca operația respectivă să fie în multe cazuri foarte dificilă și chiar de nerezolvat.

3.4 DETERMINAREA STRUCTURII CHIMICE A COLORANȚILOR

Determinarea structurii unui colorant necunoscut (stabilirea formulei moleculare structurale a acestuia) este o operație dificilă și de lungă durată, datorită complexității majorității produselor noi fabricate. În acest scop

---

1) Se evită acidularea energică, care determină tulburarea amestecului prin precipitarea sulfului rezultat în urma degradării hidrosulfitului.

se utilizează diverse metode chimice și fizice, fiecare dintre acestea furnizînd date parțiale care combinate după anumite raționamente permit de multe ori rezolvarea problemei.

Pînă prin anul 1940 se utilizau mai mult metode chimice, iar ca metode fizice spectroscopia în UV, Viz și IR, după care au apărut treptat metode spectroscopice noi și cromatografia de diverse tipuri, care împreună cu metodele anterioare au ușurat și accelerat determinările de structură moleculară a diverșilor compuși organici, uneori fiind suficiente pentru acest scop numai metode fizice.

Determinarea structurii chimice a unui compus organic mai complicat cere multă experiență individuală din partea unui analist, pentru fiecare tehnică folosită fiind necesare persoane specializate și numai printr-o colaborare strînsă a acestora se poate ajunge la rezolvarea problemei.

În multe cazuri, cunoașterea detaliată a literaturii de brevete ușurează determinarea structurii unui colorant necunoscut, deoarece dacă se știe aproximativ perioada în care acesta a apărut în comerț, firma care l-a produs și ce brevete au fost emise de către acea firmă cu puțin timp înainte de perioada respectivă pentru anumite categorii de produse, există șansa de a restrînge domeniul în care trebuie căutată structura compusului analizat, în limitele categoriei de produse la care se referă brevetele.

În primul rînd este absolut necesar să se stabilească clasa chimică și cea tinctorială a colorantului ce urmează să fie investigat (v. cap. 3.3), dacă acestea nu cumva se știu după prescripțiile comerciale, obținîndu-se astfel unele indicații prețioase referitoare fie la posibilitatea de purificare a produsului, fie la posibilitatea existenței anumitor grupe funcționale în molecula compusului. De exemplu, cunoașterea faptului că produsul este un colorant anionic sau cationic, fiind deci solubil în apă, sau că este neionic, deci insolubil în apă (de ex. coloranții de cadă, de dispersie, pigmenții), permite alegerea unei metode corespunzătoare de purificare a acestuia. Purificarea colorantului ce trebuie investigat este o operație foarte importantă, care cere multă muncă și atenție, deoarece impuritățile ce pot rămîne fac imposibilă determinarea structurii chimice a compusului analizat.

În general, pentru metodele chimice de investigare a structurii chimice a unui colorant (purificat) este nevoie de cantități mai mari din acesta, de ordinul zecilor de grame, pe cînd pentru metodele fizice spectroscopice și pentru cromatografie sînt necesare cantități de compus doar de ordinul miligramelor.

Înaintea purificării unui produs trebuie să se stabilească în prealabil dacă acesta este unitar sau este un amestec voit de mai mulți coloranți, ori conține cantități mici de coloranți parazitari ; aceasta se poate controla prin cromatografie, executată în diverse variante și cu diverși eluenți (pentru un control mai riguros). În cazul existenței unui amestec de mai mulți componenți, ce trebuie să fie separați pentru identificare, se apelează de obicei la metoda cromatografiei pe coloană, luîndu-se în lucru cantități suficient de mari de produs brut în scopul obținerii în final a unor cantități minime de compuși puri, necesare determinărilor ce urmează să fie efectuate.

3.4.1. INDICAȚII PRIVIND PURIFICAREA UNOR COLORANȚI, ÎN VEDEREA DETERMINĂRII STRUCTURII CHIMICE A ACESTORA

Coloranții acizi și direcți

Pentru eliminarea impurităților anorganice însoțitoare se poate folosi una din variantele prezentate în continuare, aplicabile după caz.

a) Se acidulează soluția apoasă [1] a sării de sodiu a colorantului [2] cu acid clorhidric 32—36% pentru precipitarea colorantului ca acid liber, acesta se filtrează și se spală pe filtru cu soluție diluată de HCl (2—3%) pentru trecerea în filtrat a sărurilor. Precipitatul tasat se usucă ca atare în vid pentru eliminarea urmelor de HCl, obținîndu-se astfel colorantul ca acid liber, sau se suspendă într-o cantitate relativ mică de apă caldă și se neutralizează exact cu soluție concentrată de NaOH (pînă la $pH = 7$) pentru formarea sării de sodiu (solubile) a colorantului, după care soluția rezultată se concentrează prin evaporare fie pînă la sec, fie pînă ce are loc o precipitare abundentă a sării de sodiu a colorantului, care se filtrează, se tasează și se usucă.

b) Se dizolvă sarea de sodiu a colorantului în apă (distilată) fierbinte, se filtrează pentru separare de eventuale impurități insolubile, filtratul cald se tratează pentru salifiere cu acetat de sodiu, după răcire (lentă, fără agitare) se filtrează sarea de sodiu a colorantului, precipitată, aceasta se redizolvă în apă (distilată) fierbinte, soluția caldă se salifiază cu acetat de sodiu, se filtrează suspensia rezultată, iar precipitatul se spală pe filtru cu soluție de acetat de sodiu (circa 10%) pentru trecerea în filtrat a urmelor de săruri anorganice (NaCl, Na_2SO_4 etc.) se tasează [3] și se usucă la 100°. Colorantul uscat se majorează fin și se supune unei extracții cu etanol absolut într-un aparat *Soxhlet*, care dizolvă numai acetatul de sodiu.

c) Dacă colorantul, ca acid liber, este solubil în alcool *n*-butilic, atunci produsul brut se dizolvă în apă (distilată) fierbinte, se filtrează pentru separare de eventuale impurități insolubile, filtratul se răcește, se acidulează cu HCl pentru transformarea sării de sodiu a colorantului în acid liber, care se extrage apoi cu alcool *n*-butilic și se separă. Soluția butanolică a colorantului se spală de cîteva ori cu soluție diluată de HCl (2—3%), apoi cu o cantitate mică de apă, separînd-o de fiecare dată, după care se scurge picătură cu picătură, sub agitare, într-o soluție caldă de NaOH. Amestecul este lăsat să se răcească, în repaus, pentru precipitarea sării de sodiu a colorantului, apoi aceasta se filtrează, se tasează, se usucă și se majorează fin, după care pulberea se suspendă în *Freon 113* (solvent cu fluor și carbon în moleculă — *Dupont*), se filtrează, precipitatul se spală de cîteva ori pe filtru cu *Freon 113*, se tasează și se usucă în vid.

d) În cazul în care colorantul ca acid liber este puțin solubil în alcool *n*-butilic, atunci se dizolvă produsul brut (sare de sodiu) în N, N-dimetilformamidă la cald, se filtrează fierbinte, filtratul se răcește și se adaugă acetonă pentru precipitarea sării de sodiu a colorantului; aceasta se filtrează

---

[1] În toate cazurile, la purificări, se lucrează cu apă distilată.

[2] Filtrată în prealabil la cald pentru separare de eventuale impurități insolubile (nisip, oxizi de fer etc.) provenite din apa industrială.

[3] Eventual se mai repetă operațiile de dizolvare a precipitatului în apă fierbinte, salifiere soluție caldă cu acetat de sodiu, filtrare suspensie, spălare precipitat pe filtru cu soluție de acetat de sodiu (10%) și tasare pentru eliminarea completă a sărurilor anorganice.

și se spală pe filtru cu acetonă, după care cristalele uscate se mojarează fin, se suspendă în *Freon 113*, se filtrează, se spală pe filtru cu *Freon 113*, se tasează și se usucă în vid.

Coloranți bazici (cationici)

Purificarea acestora se poate face în diverse variante, de obicei prin transformare în săruri greu solubile în apă (ioduri, picrați), după ce în prealabil soluțiile lor apoase au fost filtrate de eventuale impurități insolubile existente în amestec.

Iodurile se prepară prin următoarea succesiune de operații: dizolvare colorant în apă (distilată) la 80°, filtrare la cald, adăugare soluție de iodură de sodiu la filtrat, agitare 0,5 h la 80—90°, răcire lentă (fără agitare), filtrare iodură a colorantului, precipitată, spălare cu apă, uscare, pulverizare prin mojarare, suspendare în *Freon 113*, filtrare, spălare pe filtru cu *Freon 113*, tasare și uscare în vid.

Picrații se prepară astfel: se dizolvă colorantul în apă (distilată) la 25° și se filtrează, filtratul se adaugă la o soluție formată din apă, etanol și acid picric, se agită 0,5 h la 25° și se lasă amestecul în repaus pentru precipitarea picratului colorantului; acesta se filtrează, se spală pe filtru cu apă (distilată) pentru trecerea excesului de acid picric în filtrat, se tasează și se usucă la temperatură joasă, se pulverizează prin mojarare, se suspendă în *Freon 113*, se filtrează, se spală pe filtru cu *Freon 113*, se tasează și se usucă în vid.

Unii coloranți bazici se pot purifica prin precipitare sub formă de clorozincați, adăugînd $ZnCl_2$ la soluțiile lor apoase filtrate în prealabil de impurități insolubile, după care se filtrează, se spală (cu soluție NaCl 5—10%), se tasează și se usucă.

În cazul în care pseudobaza colorantului bazic este stabilă și insolubilă în apă, se alcalinizează soluția colorantului (filtrat în prealabil de impurități insolubile) cu insoluție de NaOH pentru precipitarea leucobazei, aceasta se filtrează, se spală cu apă (distilată), se usucă și se recristalizează dintr-un solvent potrivit, apoi se transformă din nou într-o sare a colorantului, solubilă în apă (clorură, oxalat etc.), care se precipită prin concentrare prin evaporarea soluției sau se transformă în clorozincat insolubil prin tratare cu $ZnCl_2$.

Coloranții de dispersie

Amestecul conținînd colorantul de dispersie împreună cu agentul de dispersie se supune extracției cu acetonă sau cu clorură de metilen într-un aparat *Soxhlet*, după care solventul se evaporă (se recuperează) iar colorantul se mojarează fin, se suspendă în apă (distilată), se filtrează, se spală pe filtru cu apă (distilată), se tasează și se usucă, apoi se mojarează fin, se suspendă în *Freon 113*, se filtrează, se spală pe filtru cu *Freon 113*, se tasează și se usucă în vid.

Coloranții de cadă

Aceștia se transformă în leucoderivați solubili în apă (ca săruri de sodiu) prin reducere cu ditionit de sodiu ($Na_2S_2O_4$) și hidroxid de sodiu după metodele generale uzuale, soluțiile (diluate) obținute se filtrează, iar în filtrate se barbotează aer pentru transformarea prin oxidare a leucoderivaților în coloranții inițiali, insolubili, care precipită într-o formă fin divizată. Suspensia unui colorant de cadă astfel rezultată se filtrează, iar precipitatul se spală pe filtru cu multă apă (distilată) caldă pentru îndepărtarea substanțelor

auxiliare (solubile), se tasează și se usucă. Eventual se încearcă apoi o purificare mai înaintată a colorantului prin extracție cu diverși solvenți sau o recristalizare dintr-un solvent potrivit. Uneori se mai poate face o purificare a colorantului de cadă prin dizolvare în acid sulfuric concentrat, urmată de o diluare parțială cu apă pînă la o concentrație de 60—80% H_2SO_4 pentru precipitarea sulfatului acid al colorantului, care se filtrează pe o pîlnie cu frită, se spală cu acid sulfuric 65—70% (după caz), apoi se pastifică cu apă caldă pentru a-l hidroliza, după care se filtrează, se spală cu apă caldă de aciditate, se tasează și se usucă.

3.4.2. METODE UTILIZATE PENTRU DETERMINAREA STRUCTURII CHIMICE A COLORANȚILOR

Pentru determinarea structurii unui colorant necunoscut se utilizează *metode chimice* și *metode fizice*.

Metodele chimice folosite sînt : a) *analiza elementară organică clasică*, în care se stabilește conținutul procentual al fiecărui element în molecula substanței cercetate, pe baza căruia se poate deduce formula moleculară brută a acesteia (corelat și cu datele obținute prin spectroscopia de masă) ; b) *degradarea chimică a substanței cercetate* prin diverse reacții chimice, care conduce la obținerea de compuși (fragmente) cu moleculă mai mică ce pot fi identificați mai ușor prin comparație cu diverse substanțe etalon. Pentru aceasta, compușii rezultați în urma degradării chimice a substanței cercetate sînt separați și purificați prin metode adecvate, apoi se determină diverse proprietăți fizice și chimice ale acestora sau sînt supuși analizei cromatografice ; c) *sinteza*, pentru verificare și comparație, atît a unor produși de degradare cît și a substanței cercetate, după ce pe baza rezultatelor diverselor tehnici utilizate s-a imaginat structura acesteia.

Metodele fizice folosite sînt cele *spectroscopice*, care se aplică substanței cercetate precum și compușilor rezultați în urma degradării acesteia, dacă este necesar. Se determină, astfel spectrele de absorbție în ultraviolet și vizibil (*UV—Viz.*), și spectrele de absorbție în infraroșu (*IR*). Prin spectroscopia de masă (*MS*) se determină masa moleculară a compusului cercetat, precum și a unor fragmente din molecula acestuia (molecule mai mici) care au rezultat prin impactul cu electroni. Se determină și spectrul de rezonanță magnetică nucleară (*RMN*), care dă indicații asupra atomilor de hidrogen din molecula compusului cercetat.

Metodele de degradare chimică constau în reacții care produc scindarea moleculei de colorant, pe baza reactivității anumitor grupe funcționale pe care le conține, rezultînd compuși mai simpli (cu masă moleculară mai mică), care pot fi identificați prin metode fizice și chimice adecvate ; se poate naște astfel o idee, mai mult sau mai puțin completă, referitoare la structura moleculei compusului analizat. De cele mai multe ori, grupele funcționale din molecula de colorant ce pot fi atacate de reactivi chimici cu scindarea acesteia sînt : azo($-N=N-$), carbonamidică ($-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-N\diagdown$), sulfonamidică

($-SO_2-N<$), azometinică ($-N=C<$), esterică ($-COOR$), olefinică ($>C=C<$). Reacțiile utilizate pentru scindarea unor astfel de grupe funcționale sînt, după caz: reducerea, hidroliza (alcalină sau acidă), oxidarea și degradarea termică. Dacă în molecula compusului analizat există una sau mai multe grupe funcționale (legături chimice) de același tip, degradarea este posibilă prin aplicarea unei singure reacții, iar dacă grupele funcționale diferă, atunci este necesar să se aplice reacții de degradare diferite, după caz, prin care anumite părți ale moleculei sînt scindate succesiv [1].

Reușita acțiunii de determinare în acest fel a structurii moleculei unui colorant depinde într-o mare măsură de metodele de degradare disponibile și de posibilitățile de izolare și de identificare a produselor de sciziune rezultate. Identificarea produselor de degradare se face prin determinări de constante fizice (punct de topire, punct de fierbere, indice de refracție etc.) și analiză elementară sau prin transformare în derivați cu proprietăți analitice mai potrivite. Ultima variantă se aplică în cazul în care nu sînt descrise în literatură proprietățile fizico-chimice ale produselor de degradare și nici nu sînt disponibile eșantioane originale pentru comparație. De multe ori structura chimică presupusă a compușilor de degradare trebuie confirmată prin sinteză.

Trebuie avut în vedere faptul că nu există o procedură generală pentru astfel de determinări de structură, deoarece atît condițiile de aplicare a reacțiilor chimice cît și metodele de izolare a produselor de sciziune variază în funcție de fiecare colorant analizat în parte.

Pentru separarea produselor de degradare chimică și pentru identificarea lor s-au dovedit a fi extrem de eficace metodele cromatografice (cromatografia pe hîrtie, pe strat subțire, de gaze), destul de simple și de rapide, care permit să se lucreze la scară micro sau semimicro, nefiind necesare randamente mari ale reacțiilor chimice de degradare și nici separări din mulțimea produselor rezultate.

În cazul determinării structurii moleculei unui colorant prin metoda degradării chimice a acestuia trebuie să se țină seamă de următoarele considerente:

— să se aplice reacții chimice care să conducă la formarea prin degradare a unor produse caracteristice structurii atribuite compusului analizat;

— să se verifice și să se compare desfășurarea reacției chimice de degradare pe o serie de coloranți model, selecționați cu atenție și sistematic, pentru a putea dovedi că produsul găsit printre ceilalți produși de reacție este valoros, ajutînd la stabilirea structurii colorantului analizat; este necesar în acest sens să existe la dispoziție o colecție mare de coloranți etalon, metodele de lucru trebuind să fie aplicate concomitent pe colorantul analizat și pe cel etalon;

— să se aplice metode cromatografice de separare care dau posibilitatea identificării sigure a produselor de reacție, fiind necesar în acest scop să existe și o colecție mare de compuși etalon, care pot rezulta în urma degradărilor chimice, pentru comparare cromatografică.

---

1) Trebuie să se apeleze întotdeauna la reacții prin care produsele de degradare caracteristice să rezulte cu un randament cît mai mare.

Tehnici experimentale de lucru. În trecut, cînd nu se cunoșteau metodele cromatografice ca mijloc de separare și de identificare a produselor de sciziune, reacțiile chimice de degradare se efectuau cu cantități relativ mari de substanțe, de ordinul zecilor de grame, ceea ce impunea și utilizarea unei aparaturi de lucru destul de voluminoase. De exemplu, pentru reducerea unui colorant azoic se utilizau 20—50 g din acesta, circa 50 g $SnCl_2$ și 150 ml soluție HCl 36%, după care urma o serie de operații dificile pentru separare : filtrare produse precipitate, eliminare ioni de staniu prin electroliză din filtratul obținut, concentrarea soluției prin evaporare apă pentru izolări de produse, purificări și teste de identificare a acestora.

Prin utilizarea tehnicilor cromatografice cantitățile de substanță necesare sînt foarte mici, de ordinul miligramelor, procedurile au devenit destul de simple iar aparatura este de volum mic ; de cele mai multe ori se aplică direct probe din amestecul de reacție la startul hîrtiei cromatografice, ne mai fiind necesară munca laborioasă de separare a produselor rezultate. Este necesară însă o muncă micropreparativă și analitică de o precizie mai mare și de foarte bună calitate, datorită sensibilității metodelor cromatografice ; în special se cere o verificare prealabilă atentă a purității produselor, deoarece prezența impurităților este o sursă de falsă informație.

Reacțiile care necesită temperaturi mai joase și sînt suficient de rapide, cum sînt de exemplu reducerile cu $SnCl_2$ și HCl, Zn și CH_3COOH sau $Na_2S_2O_4$ și NaOH, se pot efectua în eprubete mici, după care în multe cazuri se aplică direct la startul hîrtiei cromatografice o mică cantitate din amestecul de reacție rezultat, în scopul analizării acestuia. Dacă reacția necesită o încălzire la fierbere și un timp mai îndelungat, cum este cazul la unele hidrolize și chiar la unele reduceri, atunci se lucrează în balonașe mici, prevăzute cu refrigerent cu reflux, pentru a împiedica pierderile de substanțe mai volatile. În cazul în care amestecul final conține unele componente greu solubile în apă, care ar putea produce încurcături la efectuarea cromatogramei, este necesar ca acestea să se separe prin extracție cu un volum cît mai mic de solvent sau prin filtrare după o aducere la pH-ul potrivit și apoi să se analizeze separat, pentru identificare. Chiar și atunci, cînd datorită slabei solubilități a colorantului supus analizei, trebuie să se lucreze la volume mai mari ale masei de reacție, este necesar să se extragă unele componente ale amestecului rezultat cu solvenți potriviți, dacă este posibil acest lucru.

Unele reacții, ca de exemplu cele de hidroliză cu soluții concentrate de HCl sau cu soluție KOH 2,5 n și de 50%, reducerile mai dificile cu $SnCl_2$ și HCl la temperaturi de 100—180° etc., se efectuează în fiole de sticlă sudate, introduse într-un bloc de grafit sau de aluminiu, prevăzut cu orificii și încălzire electrică, temperatura fiind controlată cu ajutorul unui termocuplu. Pentru reacții cu cantități foarte mici de substanțe se pot utiliza capilare de sticlă, din care final se picură direct o parte din amestecul de reacție pe cromatogramă.

Uneori, se depune direct o cantitate mică de soluție de colorant la startul unui strat subțire cromatografic de silicagel sau de alumină, apoi se efectuează prin încălzire o reacție de degradare a compusului (de ex. o hidroliză), după care prin eluare se reușește să se separe produsele rezultate.

Reacțiile de degradare care au loc la temperaturi mai ridicate, ca de exemplu termohidroliza, distilarea cu var-sodă, încălzirea cu praf de zinc

etc., se efectuează după cum se arată în continuare. Într-un dispozitiv care constă dintr-un mic cuptor încălzit electric la 300—400° (temperatura este controlabilă) și care are o serie de canale înguste, orizontale, se introduc niște tuburi de sticlă cu diametrul de 7 mm și lungimea de 15 mm, capetele dinăuntru fiind închise ; o mare parte din lungimea fiecărui tub (spre partea deschisă) se află în afara cuptorului, în zonă rece. În fiecare tub se introduc cîteva miligrame de colorant, amestecat eventual cu reactivul necesar și după o încălzire de cîteva minute, la temperatură ridicată, pentru definitivarea reacției de degradare, produsele mai volatile care au distilat sau au sublimat se vor afla condensate pe peretele rece al tubului, din afara cuptorului. Se taie partea exterioară a tubului și se spală condensatul cu o cantitate mică de benzen sau de alt solvent, culegîndu-se o soluție într-o eprubetă mică, din care se aplică apoi probe (picături) direct la startul cromatogramei. Dacă produsele de degradare sînt mai puțin volatile, operația poate fi efectuată sub presiune redusă, legînd capătul exterior al tubului la vid. O altă posibilitate de separare a produselor de degradare nevolatile este extracția cu solvenți selectivi.

În cazul în care rezultă prin degradare produse gazoase sau ușor volatile, necesare pentru determinarea structurii colorantului, reacția se efectuează într-un balon mic, cu șlif, prevăzut cu un tub capilar pentru introducerea unui gaz purtător (inert), o pîlnie de picurare și un refrigerent cu reflux ; pe la capătul superior al acestuia produsele gazoase de degradare sînt transportate de către gazul purtător la un sistem de absorbție sau la un dispozitiv pentru cromatografie de gaze.

3.4.2.1. Degradări chimice de coloranți în vederea determinării structurii acestora

Coloranți azoici

Grupa azo din molecula unui colorant azoic poate fi scindată în două grupe amino prin tratare cu diverși agenți reducători, cu formare de compuși arilaminici ; de exemplu, în cazul coloranților monoazoici este refăcută diazocomponenta inițială și împreună cu aceasta rezultă componenta de cuplare avînd în plus o grupă amino în poziția în care era legată grupa azo (poziția de cuplare) :

$$XAr-N=N-Ar'Y + 4H \rightarrow \underset{\text{Diazocomponenta}}{XArNH_2} + \underset{\text{Aminocomponenta de cuplare}}{H_2NAr'Y}$$

În urma *scindării prin reducere a coloranților azoici* pot rezulta deci, în funcție de substituienții X și Y, următoarele produse : monoamine, *orto* și *para*-diamine, *orto* și *para*-aminohidroxiderivați (eventual cu mai mult de două grupe amino sau hidroxi) ; toate aceste produse mai pot conține grupe sulfonice sau carboxilice, precum și alte grupări.

Scindarea grupei azo se poate realiza și prin degradare termică, reducerea avînd loc probabil pe seama distrugerii unei părți din substanță datorită temperaturii ridicate.

În unele cazuri se aplică scindarea altor grupe existente în molecula colorantului azoic, ca de exemplu grupele acilamino, alchilamino, arilamino, alcoxi etc.

Metodele menționate sînt relativ simple, însă mai dificilă este separarea ulterioară, în stare pură, a compușilor rezultați, datorită marii lor varietăți

și uneori slabei stabilități a acestora (se oxidează, de exemplu, la aer), ceea ce necesită o serie de încercări în diverse variante.

A) Reducerea coloranților azoici

Agentul reducător utilizat, precum și condițiile de lucru depind atît de proprietățile colorantului cercetat (solubilitate etc.), cît și de proprietățile produselor rezultate și de posibilitatea de izolare a acestora din amestec în vederea identificării lor.

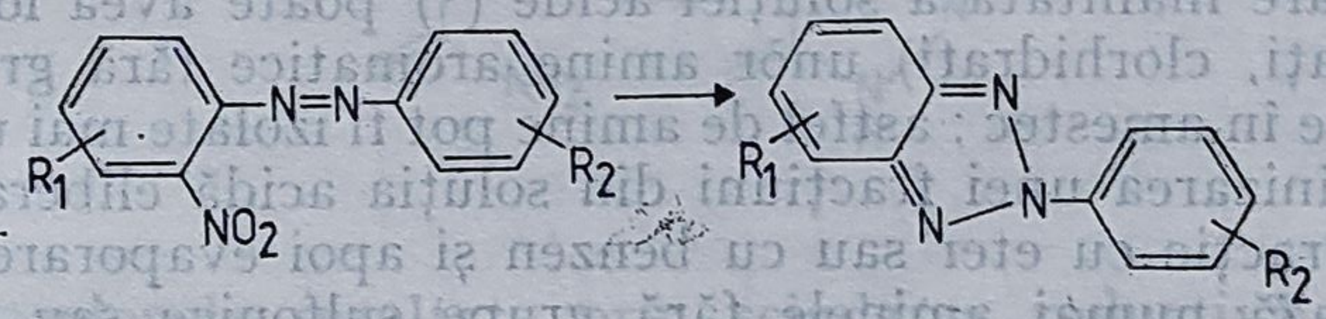
Coloranții solubili în apă (coloranții acizi, direcți, reactivi) sînt supuși reducerii în mediu apos cu clorură stanoasă și acid clorhidric, praf de zinc și acid acetic diluat, praf de zinc și soluție de amoniac sau cu ditionit de sodiu în soluție alcalină.

Coloranții de dispersie și cei pentru solvenți sînt reduși cu praf de zinc și acid acetic glacial, iar pigmenții pot fi reduși cu ditionit de sodiu în metanol, dioxan, N,N-dimetilformamidă, etilenglicol sau dietilenglicol, cu praf de zinc și acid acetic glacial într-un solvent inert cu punct de fierbere ridicat (triclorbenzen) sau cu praf de zinc și soluție de amoniac în N,N-dimetilformamidă ca solvent.

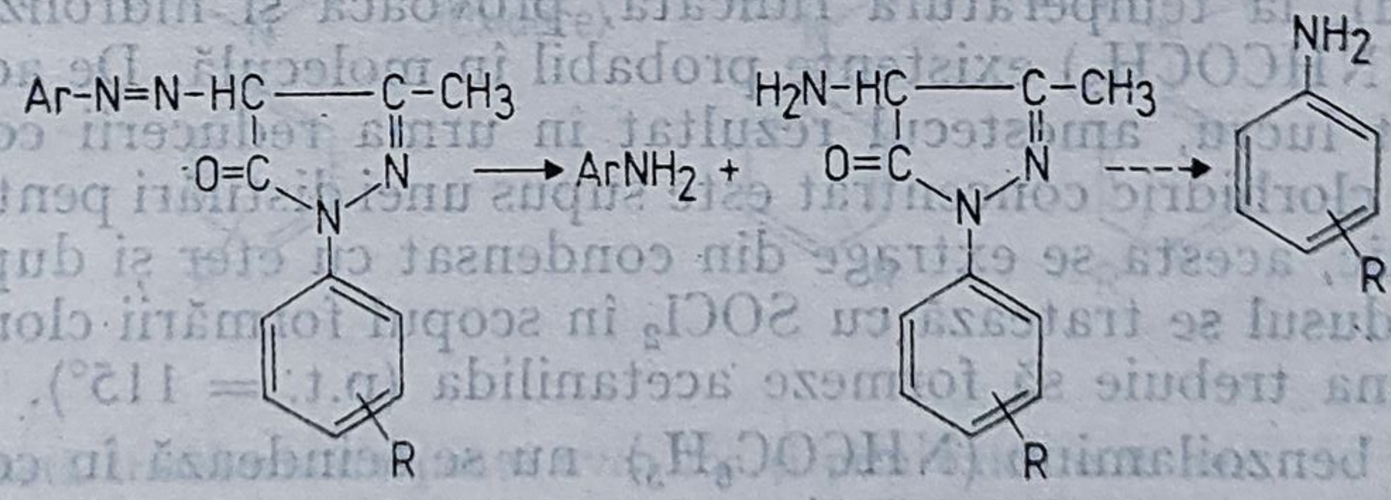
Odată cu reducerea grupelor azo pot fi afectate și alte grupe din moleculă — grupele nitrozo, nitro, azoxi, care se transformă în grupe amino.

Temperaturi ridicate, alcalinitate sau aciditate mărită, provoacă hidroliza grupelor acilamino și esterice, pentru evitarea acesteia trebuind să fie alese condiții experimentale corespunzătoare — de exemplu, reducerea se face cu praf de zinc și acid acetic diluat, la temperaturi moderate (circa 50°).

Coloranții *orto*-nitroazoici se transformă prin reducere în mediu alcalin în derivați benzotriazol:



Prin încălzirea la fierbere a unui colorant pirazolonic cu praf de zinc și soluție de amoniac rezultă aminopirazolone, care se scindează mai departe formînd amina aromatică care a servit la sinteza acelei pirazolone:



Se descrie în continuare o variantă de reducere a unui colorant azoic solubil în apă, așa cum se proceda înainte de aplicarea cromatografiei, cînd produsele rezultate trebuiau izolate din masa de reacție pentru a fi identificate.

Se amestecă 20—50 g colorant azoic (purificat) cu o cantitate relativ mică de apă, 150 ml soluție HCl 30% și 50 g $SnCl_2$, eventual adăugîndu-se și cîteva granule de staniu. Se încălzește la fierbere amestecul pînă la decolorare completă, apoi soluția acidă fierbinte se decantează de resturile solide, se diluează cu apă pînă la volumul de 500 ml și se lasă să se răcească. Dacă eventual există în amestec acizi aminoarilmonosulfonici sau carboxilici greu solubili în mediu acid, aceștia precipită, se separă prin filtrare și se purifică prin recristalizare din apă. Înainte de a izola alte produse mai solubile este necesar să se elimine ionii de staniu din soluție, ceea ce se realizează prin electroliză. În acest scop, soluția se introduce într-o celulă de ceramică poroasă în care se află catodul de cupru în formă de plasă ; celula se introduce într-un pahar care conține soluție H_2SO_4 10% și anodul de cărbune. Se face electroliza la 80°, 8 V și 6—8 A, în circa 5 h, pînă ce începe degajare de hidrogen la catod, semn că întreaga cantitate de staniu existentă în soluție s-a depus la catod. În continuare, soluția acidă (*) poate fi prelucrată pe fracțiuni în diferite moduri. De exemplu, o parte din aceasta se concentrează prin evaporare și se controlează la anumite intervale de timp dacă precipită ceva, prin luare de mici probe și răcire (în eprubetă) ; în caz afirmativ se răcește soluția și se filtrează precipitatul format. Precipitatul separat se purifică prin recristalizare (apă, etanol-apă, acid acetic, după caz), iar filtratul se concentrează mai departe pentru a se încerca precipitarea altor fracțiuni. O altă parte din soluția acidă (*) se tratează la cald cu NaCl și se răcește, unii acizi aminoarildisulfonici mai solubili precipitînd în aceste condiții ca săruri acide, eventual după o concentrare prealabilă a soluției. Fracțiunile de precipitate separate sînt supuse la diverse teste de identificare, unele fiind eventual amestecuri de mai multe produse. La o concentrare înaintată a soluției acide (*) poate avea loc cristalizarea sărurilor (sulfați, clorhidrați) unor amine aromatice fără grupe sulfonice, posibil prezente în amestec ; astfel de amine pot fi izolate mai ușor din amestec, prin alcalinizarea unei fracțiuni din soluția acidă eliberată de ioni de staniu (*), extracție cu eter sau cu benzen și apoi evaporarea solventului. Dacă interesează numai aminele fără grupe sulfonice sau carboxilice în moleculă (monoamine, *orto*, *meta* și *para*-diamine), se poate efectua reducerea colorantului în mediu slab alcalin (Na_2CO_3) cu $Na_2S_2O_4$ la 60°, urmată de antrenarea cu vapori de apă sau extracția cu un solvent potrivit a produselor.

Trebuie menționat faptul că reducerea efectuată cu $SnCl_2$ și HCl (mediu puternic acid), la temperatură ridicată, provoacă și hidroliza unor grupe acetilamino ($NHCOCH_3$) existente probabil în moleculă. De aceea, pentru a verifica acest lucru, amestecul rezultat în urma reducerii colorantului cu $SnCl_2$ și acid clorhidric concentrat este supus unei distilări pentru antrenarea acidului acetic, acesta se extrage din condensat cu eter și după evaporarea eterului, produsul se tratează cu $SOCl_2$ în scopul formării clorurii de acetil, care cu anilina trebuie să formeze acetanilida (p.t. = 115°).

Grupele benzoilamino ($NHCOC_6H_5$) nu se scindează în condițiile reducerii colorantului cu $SnCl_2$ și HCl, pentru hidroliza grupei benzoilamino din molecula de colorant sau dintr-unul din produșii rezultați prin degradarea acestuia fiind necesară o încălzire la fierbere cu soluție H_2SO_4 10%. După răcirea amestecului se separă acidul benzoic (sau derivat al acestuia) prin extracție cu eter, se evaporă eterul, iar acidul benzoic se transformă în ben-

zanilidă (p.t. = 161°), semn că în molecula compusului analizat există grupare benzoilamino.

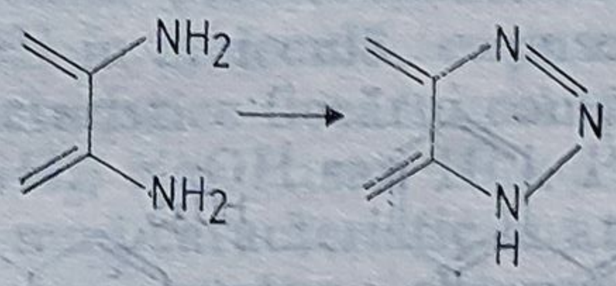
Identificarea diverşilor arilaminoderivaţi, izolaţi după reducerea coloranţilor azoici

După ce au fost purificaţi, arilaminoderivaţii sînt supuşi analizei cromatografice, precum şi unor determinări şi reacţii de culoare după cum se descrie în continuare.

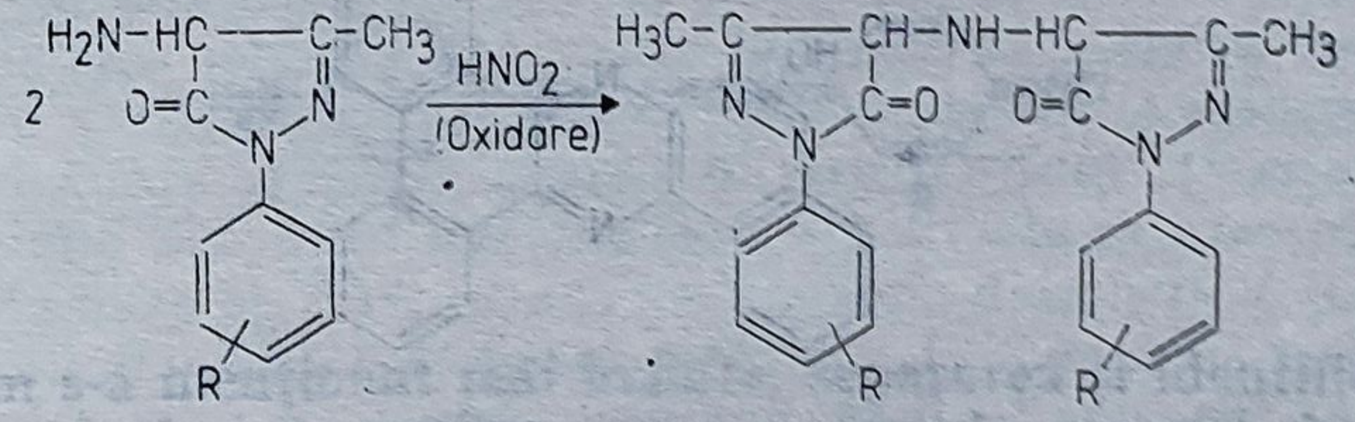
a) Determinarea punctului de topire al aminei sau al derivatului său N-acetilat sau N-benzoilat. Această determinare se aplică la derivaţii benzenici, naftalinici (sau de altă natură) fără grupe sulfonice şi care eventual pot avea şi două grupe amino în moleculă. În unele cazuri se determină punctul de topire al compuşilor rezultaţi prin nitrarea cu acid azotic a produselor de reducere sau prin oxidarea acestora la chinone, cu HNO_3, CrO_3 sau $FeCl_3$.

b) Diazotarea aminelor (cu sau fără grupe solubilizante în moleculă), cuplarea sărurilor de diazoniu formate cu 2-naftol, rezorcină sau *sare R* şi înregistrarea spectrului de absorbţie caracteristic în UV—Viz. al coloranţilor rezultaţi, utilizînd ca solvent apa, acidul sulfuric sau etanolul. Coloraţia în soluţie apoasă variază uneori foarte mult cu *p*H-ul şi acesta fiind un indiciu care poate servi la identificare.

În cazul *orto*-aminonaftolilor, cu sau fără grupe sulfonice în moleculă, diazotarea se face în mediu neutru, în prezenţă de $CuSO_4$ drept catalizator. *orto*-Diaminele formează prin diazotare pseudoazimine (derivaţi de benzotriazol) care nu cuplează :



Aminopirazolonele rezultate prin scindarea reductivă a coloranţilor pirazolonici formează prin tratare cu acid azotos derivaţi de acid rubazonic, de culoare violetă în soluţie alcalină, cu spectru caracteristic :



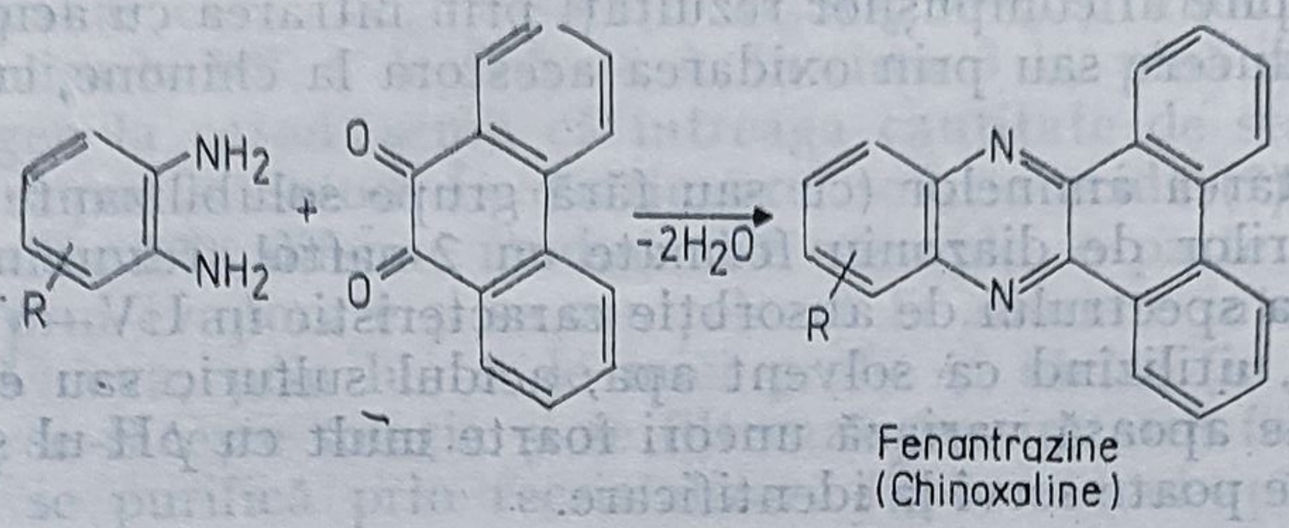
Notă. Această transformare poate avea loc şi prin oxidare la aer.

Nu se aplică diazotarea şi cuplarea, pentru determinarea spectrului de absorbţie al coloranţilor, la acizii di şi triaminonaftolsulfonici (din cauza pericolului autocuplării, cu formare de amestecuri de produse).

c) Tratarea soluţiilor apoase ale produselor de sciziune reductivă (solubile în apă) cu soluţie de $FeCl_3$. Operaţia se aplică la acizii aminonaftalin-

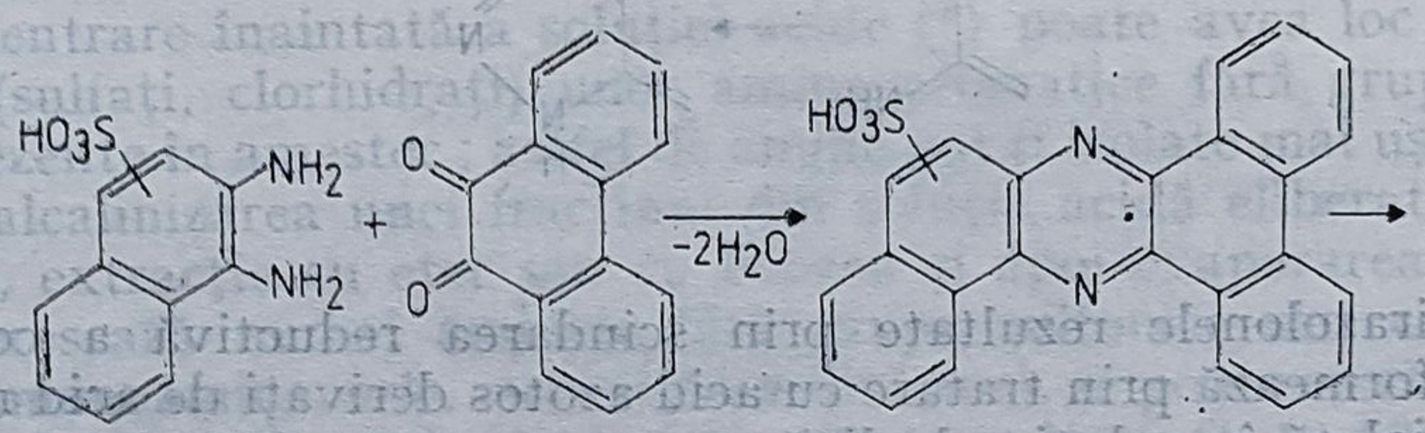
sulfonici și aminonaftolsulfonici cu una sau mai multe grupe NH_2 sau cu una sau mai multe grupe OH, rezultînd colorații caracteristice pentru fiecare produs, variabile uneori cu pH-ul soluției. Cîteodată produsul poate fi caracterizat și prin spectrul de absorbție al colorației formate de soluția produsului tratată cu $FeCl_3$. În alte cazuri se pot trage concluzii după colorația care rezultă adăugînd soluție de $FeCl_3$ direct la soluția care rezultă după reducere, din care s-a eliminat în prealabil substanța reducătoare.

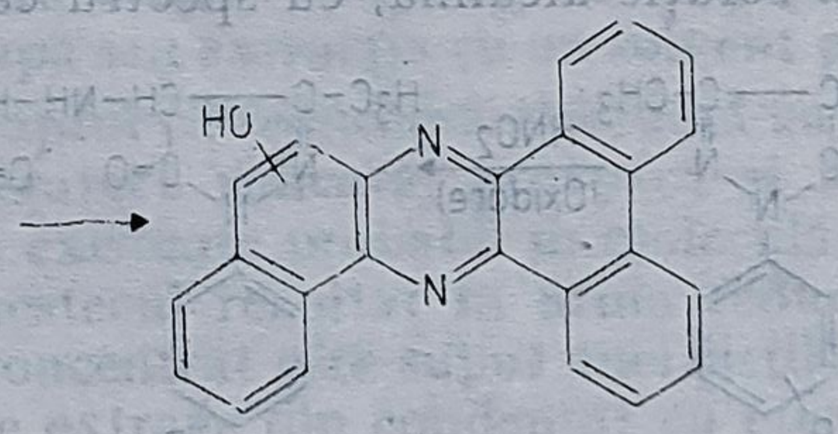
d) Tratarea *orto*-diaminelor (avînd sau nu grupe solubilizante) cu soluție apoasă a combinației bisulfitice a fenantrenchinonei, cînd rezultă fenantrazine (chinoxaline), compuși care solubilizați în H_2SO_4 dau coloratie roșie, violetă sau albastră și au spectre de absorbție caracteristice :



Fenantrazine
(Chinoxaline)

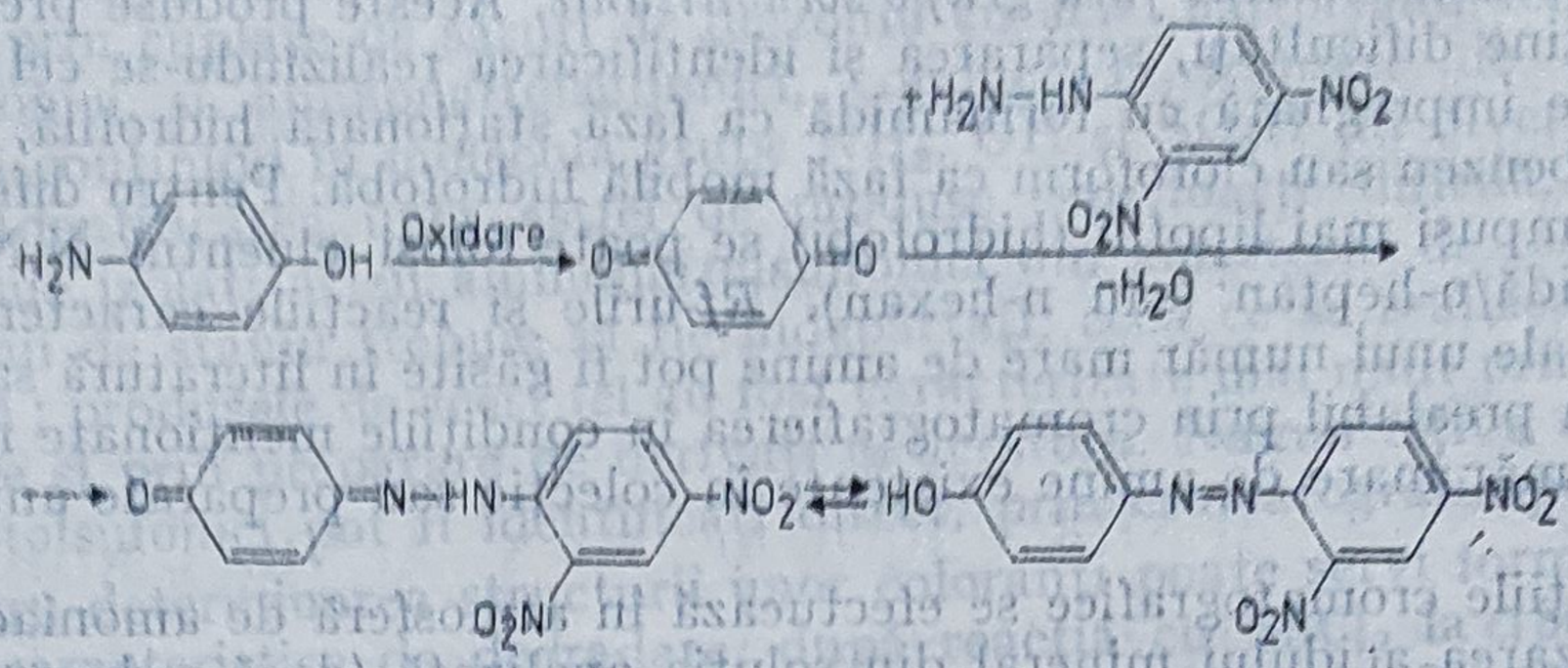
Fenantrazinele derivate de la acizii *orto*-diaminonaftalinsulfonici formează prin fuziune alcalină cu KOH coloranți azinici de tip *Eurodol*, care au spectre de absorbție caracteristice în UV—Viz. din soluție de acid sulfuric concentrat :





e) Tratarea cu soluție de acid cromic (respectiv $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) a *orto*-aminohidroxi, *para*-aminohidroxi, *orto*-diamino sau *para*-diaminoderivaților benzenici sau naftalinici (avînd sau nu grupe solubilizante, iar în locul unei grupe amino fiind posibilă o grupă alchilamino), conduce la formarea de *orto* și respectiv *para*-chinone corespunzătoare, decelabile fie prin punctele lor de topire, fie transformîndu-le prin condensare cu 2,4-dinitrofenilhidrazină în hidrazonele corespunzătoare, tautomere cu coloranți

hidroxiazoici ce au culori și spectre de absorbție în UV—Viz caracteristice; de exemplu:



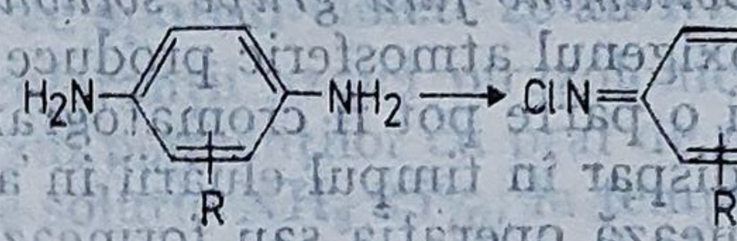
f) O serie de acizi aminonaftalinsulfonici și aminonaftolsulfonici prezintă în soluție apoasă fluorescență de culoare caracteristică, uneori variabilă cu pH-ul.

g) Tratarea cu acid azotic concentrat, care poate conduce prin nitrare și/sau oxidare la produse caracterizate prin puncte de topire, culoare etc.

h) În unele cazuri, la derivații naftalinici sulfonați, aspectul cristalelor și solubilitatea acidului liber sau a unora dintre sărurile acestuia în apă sau în etanol ajută la identificarea compusului cercetat.

i) Soluții apoase ale acizilor aminohidroxinaftalinsulfonici, cu una sau mai multe grupe NH_2 sau OH în moleculă, expuse la aer pe hîrtie de filtru, formează pete colorate caracteristice fiecărui compus, culoarea fiind diferită după cum soluția conține NH_3, NaOH sau HCl. Pe de altă parte, coloranția petelor se poate schimba în mod caracteristic la atingere, după caz, cu soluție de NaOH sau de HCl. Uneori, pentru a observa formarea de pete colorate pe hîrtie la aer, se poate folosi direct soluția rezultată după reducerea colorantului analizat.

j) Tratarea cu hipoclorit de sodiu sau de calciu a *para*-fenilendiaminelor, în soluție acidă (HCl), conduce la formarea de chinonclorimide:



După cum s-a menționat mai înainte, separarea și identificarea produselor de reducere ale coloranților azoici se face în prezent, în majoritatea cazurilor, prin cromatografiere[1)], fără a mai fi necesare operațiile dificile, la scară mare și destul de nesigure, de separare și purificare; se utilizează în special cromatografia pe hîrtie, unde apar mai puține dificultăți cauzate de concentrația mărită de săruri, acizi sau alcalii din soluțiile care conțin produsele ce trebuie să fie separate în vederea identificării.

1) Despre cromatografie vezi capitolul 4 (p. 239).

Pentru o analiză sistematică în vederea identificării, produsele de reducere se pot clasifica în cinci grupe :

1) *Arilmonoamine fără grupe solubilizante.* Aceste produse prezintă cele mai puține dificultăți, separarea și identificarea realizîndu-se cel mai bine pe hîrtie impregnată cu formamidă ca fază staționară hidrofilă, utilizînd hexan, benzen sau cloroform ca fază mobilă hidrofobă. Pentru diferențierea unor compuși mai lipofili (hidrofobi) se poate folosi eluentul N,N-dimetilformamidă/n-heptan (sau n-hexan). *Rf*-urile și reacțiile caracteristice de culoare ale unui număr mare de amine pot fi găsite în literatură sau se stabilesc în prealabil prin cromatografierea în condițiile menționate mai sus a unui număr mare de amine existente în colecție sau preparate anume prin sinteză.

Eluțiile cromatografice se efectuează în atmosferă de amoniac, pentru neutralizarea acidului mineral din soluția analizată (dacă reducerea a fost efectuată în mediu acid), aminele migrînd ca baze libere. Pentru punerea în evidență a spoturilor pe cromatogramă se pot folosi trei reacții de culoare :

— reacția cu *reactivul Ehrlich* (4-N,N-dimetilaminobenzaldehidă, în soluție acidă) ;

— diazotare și cuplare ;

— reacția cu sarea de diazoniu a 2,4-dinitroanilinei.

În condițiile de eluare arătate mai sus, prezența acizilor aminoarilsulfonici nu deranjează, aceștia rămînînd aproape de start, nefiind antrenați de eluentul hidrofob.

2) *Mono și diamine benzenice, conținînd grupe COOH și/sau SO_3H.* Aceste produse sînt intermediarii obișnuiți ai coloranților azoici și sînt disponibili ; prezintă solubilitate în apă, nu au puncte de topire nete și se prepară foarte greu cu un grad de puritate analitic. Cromatografierea acestor amine se poate face pe hîrtie, fie cu eluentul *n*-propanol : soluție NH_3 25% = 2 : 1 pentru separarea produselor după numărul de grupe SO_3H sau COOH din moleculă, fie cu eluentul *n*-butanol saturat cu soluție HCl 2,5 n pentru separarea produselor după numărul de grupe amino din moleculă. Cele trei reacții de culoare prezentate mai sus permit decelarea spoturilor pe cromatogramă și identificarea produselor. Aminele din grupa 1) nu interferează.

3) *Aminofenoli, di și poliamine fără grupe solubilizante.* Sensibilitatea mare a acestor produse la oxigenul atmosferic produce dificultăți la analiza lor cromatografică și numai o parte pot fi cromatografiate în același fel ca cele de la grupa 1) ; multe dispar în timpul eluării în atmosfera neutră sau amoniacală în care se efectuează operația sau formează dungi colorate, de aceea sînt mai convenabili eluenți care conțin HCl, de exemplu *n*-propanol : : acid clorhidric 36% = 2 : 1. Detecția specifică a *orto*-diaminelor se bazează pe formarea de fenazine (chinoxaline) fluorescente, prin tratare cu fenantrenchinonă.

Pentru verificarea existenței unei game variate de *para*-fenilendiamine (eventual mono sau dialchilate) și de *para*-aminofenoli, care se obțin de exemplu prin reducerea coloranților de dispersie, determinarea scheletului de bază se poate face în felul următor : după reducere, diaminele și aminofenolii se oxidează cu clorură ferică la benzochinonă, care prin tratare cu 2,4-dinitrofenilhidrazină formează 2,4-dinitrofenilhidrazone, respectiv coloranții tautomeri hidroxiazoici. Operația este destul de simplă, iar produsele

colorate formate pot fi extrase și identificate prin cromatografiere pe hîrtie sau pe strat subțire.

4) *Aminonaftaline.* Reducerea coloranților acizi, direcți și reactivi, preparați prin cuplare de săruri de diazoniu cu acizi naftolsulfonici, naftilaminosulfonici și aminonaftolsulfonici, conduce la formare de derivați naftalinici conținînd în moleculă grupe NH_2, OH și SO_3H (în diverse combinații). Identificarea unor astfel de produse este foarte dificilă. Atunci cînd trebuie izolați acizii aminonaftolsulfonici din amestecul de reacție cu $SnCl_2$, ionii de staniu trebuie să fie îndepărtați, ceea ce se realizează prin electroliză ; produsele de acest fel au fost caracterizate mai mult prin reacții de culoare și prin preparare de derivați ai acestora. Numai cîțiva compuși aminonaftolsufonici pot fi identificați direct, prin cromatografie pe hîrtie.

Pentru determinarea structurii unor coloranți poate servi formarea de produse caracteristice de degradare, după reacția cu $SnCl_2$ la 180—200°. Pentru identificarea unor acizi 1,2-aminonaftolsulfonici, 2,1-aminonaftolsulfonici și 1,2-diaminonaftalinsulfonici se poate folosi metoda descrisă la grupa anterioară de produse și anume : după reducere, derivații naftalinici se oxidează cu $FeCl_3$ la acizii corespunzători 1,2-naftochinonsulfonici, care se tratează cu 2,4-dinitrofenilhidrazină. 1,2-Diaminoderivații acestei serii sînt cel mai bine caracterizați transformîndu-i prin condensare cu fenantrenchinonă (soluție bisulfitică) în derivații corespunzători fenantrazinici (chinoxalinici).

Prin reducerea cu praf de zinc și soluție de amoniac a coloranților proveniți prin bicuplare de diazocomponente la *acidul H*, se formează acid 2,7,8-triamino-1-naftol-3,6-disulfonic ; punînd o picătură din amestecul de reacție pe hîrtie cromatografică, spotul se albăstrește în cîteva secunde. Se face apoi o eluare cu amestec n-propanol : soluție NH_3 25% = 2 : 1, spotul albastru migrînd cu *Rf* caracteristic. Acest mod de identificare poate fi aplicat și la alți acizi poliaminonaftolsulfonici.

5) Dacă se reduc coloranți azoici de dispersie pirazolonici cu praf de zinc și acid acetic și se pun direct picături din amestecul de reacție pe hîrtie cromatografică împregnată cu formamidă, apoi se face o eluție cu n-hexan, benzen sau cloroform într-o atmosferă de amoniac, aminopirazolonele formate în urma reducerii se oxidează cu formare de acizi rubazonici corespunzători, care migrează cu spoturi violete ce au R_f-uri caracteristice.

Dacă se reduc coloranții azoici pirazolonici cu praf de zinc și soluție de amoniac sau în cazul pigmenților cu praf de zinc, N, N-dimetilformamidă și o cantitate mică de soluție NH_3 25%, la temperatură ridicată (circa 100°), apoi se pun picături din masa de reacție pe hîrtie cromatografică și se atinge spotul cu soluție preparată prin dizolvarea rezorcinei sau a α-naftolului în soluție NH_3 25%, rezultă în cîteva secunde prin oxidare coloranți chinoniminici roșii sau violeți, care pot fi identificați prin cromatografiere.

Uneori este mai bine să se combine procedeul vechi, adică reducerea unei cantități mai mari de colorant și izolarea, pe cît este posibil, a unora dintre produsele rezultate, cu procedeul mai nou de identificare cromatografică.

B) Degradarea termică a coloranților azoici

Se includ aici metode de încălzire în stare uscată, la diverse temperaturi (ridicate) a coloranților azoici, cînd au loc degradări parțiale ale moleculei,

cu formare de fracțiuni care identificate ulterior pot oferi indicații asupra structurii compusului analizat.

C) Dezalchilarea în stare adsorbită

Coloranți azoici conținînd în moleculă grupe alchilamino(NRR'), de exemplu coloranții de dispersie, în stare adsorbită pe silicagel sau pe alumină, se dezalchilează parțial prin încălzire la 110—160°, timp de 1—16 h, astfel că final se află în amestec produs inițial (dialchilat), monoalchilat și dezalchilat complet; reacția are loc probabil datorită urmelor de apă adsorbite de suport, conform următoarelor reacții de echilibru:

$$Ar-N=N-Ar'NRR' + H_2O \rightleftarrows Ar-N=N-Ar'NHR + R'OH$$

$$Ar-N=N-Ar'NHR + H_2O \rightleftarrows Ar-N=N-Ar'NH_2 + ROH$$

Reacția se efectuează direct pe strat subțire, la start, după care se face eluarea în paralel cu coloranți aminoazoici de comparație, sintetizați anume pentru acest scop. Reacția poate fi efectuată și la scară mai mare pe suport, care se introduce apoi într-o coloană cromatografică și se face eluarea produselor pentru separare, acestea fiind astfel obținute în cantități suficiente pentru analiză elementară, spectroscopie de masă și în IR.

D) Scindarea termolitică a coloranților azoici

Prin încălzirea coloranților monoazoici (fără grupe SO_3H), a celor de dispersie și a pigmenților, la 300—400°, timp de 1—2 min, are loc scindarea grupei azo și rezultă aminele corespunzătoare (Dacă eventual există și grupe NO_2, acestea nu sînt reduse ca la degradarea reductivă). Se obțin astfel aminele utilizate ca diazocomponente la sinteza coloranților azoici respectivi, care distilă sau sublimează, se separă și se identifică apoi cromatografic. Concomitent se scindează și alte grupe care eventual pot exista în molecula colorantului analizat: $CONR_2$, COOR, SO_2NR_2. Amidele secundare și terțiare dau acizii carboxilici respectivi, iar cele secundare se deshidratează cu formare de nitrili. Esterii și sufonamidele se scindează parțial. Dacă sînt volatili, esterii părăsesc zona fierbinte de reacție.

E) Piroliza coloranților azoici

Prin încălzirea la 700° a coloranților azoici, urmată de cromatografie gaz-lichid se obțin fragmente (molecule) mai mici, care supuse apoi spectroscopiei de masă dau unele indicații referitoare la structura compusului analizat.

F) Hidroliza

Pentru scindarea grupelor esterice, carbonamidice și sulfonamidice se aplică frecvent hidroliza acidă sau alcalină, în mediu apos sau etanolic (pentru coloranții insolubili în apă), care se efectuează în fiole sudate, la temperaturi ridicate. În condiții prea energice poate avea loc și scindarea grupelor azo, precum și a heterociclilor, de aceea condițiile de reacție trebuie să fie adaptate fiecărui caz în parte.

Esterii se hidrolizează atît în mediu acid cît și în mediu alcalin, ultimul fiind preferabil deoarece asigură ireversibilitatea procesului (reacția este completă); se poate folosi soluție KOH 2,5 n, apoasă sau etanolică în cazul unor coloranți nu prea solubili, la temperaturi de 100—150°, după caz, operația fiind efectuată în fiole sudate. Temperaturi prea ridicate și timpi de reacție prea lungi duc la scindarea grupelor azo.

Scindarea hidrolitică a esterilor-coloranți are loc, în funcție de natura acestora, după cum urmează:

— *cazul I* $Ar-N=N-Ar'-COOR \rightarrow Ar-N=N-Ar'-COOH + ROH$,

sau $Ar-N=N-Ar'COOR \rightarrow Ar-NH_2 + H_2N-Ar'-COOH + ROH$

— *cazul II* $Ar-N=N-Ar'-OCOR \rightarrow Ar-N=N-Ar'-OH + RCOOH$,

sau $Ar-N=N-Ar'-OCOR \rightarrow Ar-NH_2 + H_2N-Ar'-OH + RCOOH$

Prin cromatografiere cu eluentul *n*-propanol : soluție NH_3 25% = 2 : 1, în *cazul I* R_f-ul fracțiunii azoice, conținînd grupa COOH, va fi foarte deosebit de R_f-ul colorantului inițial (ester), pe cînd în *cazul II* R_f-ul fracțiunii azoice, conținînd grupa OH, nu va fi prea diferit de R_f-ul colorantului inițial (ester).

În *cazul I*, alcoolul sau fenolul rezultat (ROH) poate fi distilat sau extras din amestecul de reacție și identificat, după caz, prin cromatografie gaz-lichid, prin cromatografie pe strat subțire sau pe hîrtie, după ce în prealabil a fost transformat în ester al acidului 3,5-dinitrobenzoic prin tratare cu clorura acidă a acestuia.

Carbonamidele, se pot hidroliza fie în mediu apos acid, fie în mediu apos alcalin. Prin hidroliză alcalină, cu soluție KOH 2,5 n, în mediu apos sau etanolic, la circa 160°, în fiole închise, reacția se termină în 0,5 h, dar se scindează și grupa azo. În consecință, hidrolizînd în aceste condiții un colorant azoic de forma $Ar-N=N-Ar'-CONHR$, în cazul în care R=aril și Ar nu are grupe solubilizante, în extractul benzenic al masei de reacție ce va fi spus cromatografierei pentru identificare se vor afla atît amina $ArNH_2$ (diazocomponenta colorantului inițial), cît și amina aromatică RNH_2 provenită din grupa carbonamidică; partea centrală a moleculei de colorant, $H_2N-Ar'-COOH$, se va afla dizolvată în soluția alcalină. Pentru a face deosebirea care este diazocomponenta în cazul colorantului de mai sus, se face în paralel o reducere a acestuia cu $Na_2S_2O_4$ și NaOH în dietilenglicol, la 20—25°, cînd nu are loc hidroliză, ci numai scindarea grupei azo.

Se mai poate efectua hidroliză prin fierbere cu soluție H_2SO_4 10% (sau mai concentrată) ori prin încălzire la 160—180° în fiole sudate.

Dacă colorantul este de forma $Ar-N=N-Ar'-NHCOR$, acidul RCOOH rezultat în urma hidrolizei se poate separa pentru identificare direct din soluția acidă sau din soluția alcalină de la metoda hidrolizei cu soluție de KOH după acidulare, fie prin distilare (acidul formic, acetic, propionic), fie prin răcire și filtrare sau extracție.

Detecția grupelor ureidice din compuși de tipul $ArNHCONH_2$ și $ArNHCONHAr'$ poate fi realizată prin hidroliză cu acid sulfuric 63% la 160°, într-un curent de azot și decelarea CO_2 care se degajă. Eventual, prezența de Na_2CO_3 sau $NaHCO_3$ în colorantul comercial, care de asemenea poate să dea CO_2, se corectează printr-o tratare prealabilă cu acid acetic. Pentru a se evita interferența dintre HCl format din NaCl (existentă în colorantul comercial) și acid sulfuric, cu CO_2 provenit prin hidroliza acidă a compusului ureidic, amestecul gazos rezultat se barbotează înaintea dispozitivului de recepție a CO_2 prin soluție de sulfat de argint.

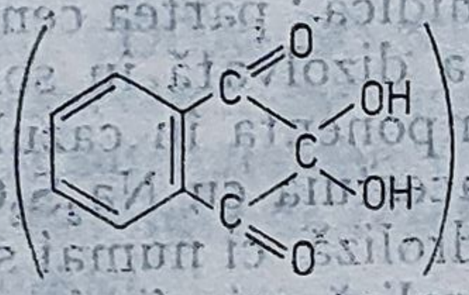
Prin hidroliză se pot scinda coloranții azoici care conțin inelul *sim*-triazinic sau pirimidinic (de ex. coloranții reactivi). Mono și diclortriazinele

(coloranți direcți, reactivi, de cadă) se hidrolizează în soluție HCl 1 n, prin încălzire la 150° în fiole închise, rezultînd acid cianuric; acesta se identifică prin cromatografie pe hîrtie sau pe strat subțire, utilizînd pentru eluție amestecul n-propanol : soluție NH_3 25% = 2 : 1, după care detecția spotului se face cu acetat mercuric și difenilcarbazonă. În cazul unor coloranți metalcomplecși, concomitent cu hidroliza are loc și demetalizarea.

La tratarea coloranților triazinici cu soluție KOH 2,5 n la 200°, are loc hidroliza precum și o distrugere mai avansată a inelului triazinic și scindarea grupei azo, astfel că se poate identifica prin cromatografie pe hîrtie numai componenta $ArNH_2$ care a fost legată de inelul heterociclic. Dacă se lucrează tot cu soluție KOH 2,5 n, dar la 125—150°, se desprinde azocolorantul (azocoloranții sau altă componentă) legată de inelul heterociclic (triazinic) și apoi se poate face o identificare prin cromatografie pe hîrtie.

Coloranții reactivi di și trihalogenopirimidinici se pot hidroliza prin încălzire cu soluție HCl 1 n la 125°, în fiole închise, timp de 40 de minute, obținundu-se astfel produse caracteristice, identificabile prin cromatografie pe hîrtie sau pe strat subțire. Coloranții diclorpirimidinici formează acid barbituric ca produs de hidroliză completă, pe cînd cei triclorpirimidinici dau acid 5-clorbarbituric și tetrahidroxipirimidină.

Grupele sulfonamidice se pot hidroliza numai în mediu acid, prin încălzire cu acid clorohidric concentrat la 180°, în fiole sudate, timp de 1—2 h. Identificarea acidului aminoarilsulfonic rezultat, se face prin cromatografie pe hîrtie. Prezența aminelor alifatice (dacă au fost legate la grupa sulfonamidică) poate fi pusă în evidență prin cromatografie pe hîrtie, utilizînd drept eluent amestecul n-butanol : soluție HCl 36% = 4 :1, după care detecția spoturilor se face cu *ninhidrină*:



Coloranți antrachinonici simpli

Din această categorie fac parte coloranții acizi de dispersie, cu mordant sau de cadă, în care nucleul antrachinonic este substituit cu grupe NH_2, alchilamino, arilamino, acilamino, hidroxi, alcoxi, sulfonice, halogen. Prin diverse tehnici de lucru se pot scinda sau înlocui unii substituenți, astfel că se ajunge final la derivați antrachinonici simpli, cu proprietăți cunoscute, ușor de identificat.

Prin hidroliză cu acid clorhidric concentrat sau cu amestecul $SnCl_2$ + + acid clorhidric concentrat (la 180° în fiole sudate), prin încălzire în stare adsorbită pe silicagel sau prin piroliză, se scindează la început grupele aril, acil și alchil grefate la azot (în poziții α) sau la oxigen (în poziții β), precum și grupele sulfonice legate la nucleul antrachinonic, apoi sînt convertite grupele amino în grupe hidroxi. Final, rezultă deci amino, aminohidroxi și hidroxiantrachinone care pot fi identificate fie prin determinarea punctelor de topire ale acestora sau ale acetilderivaților lor, fie prin determinarea spectrelor de absorbție în UV + Viz în soluție de etanol, etanol + KOH, soluție apoasă de KOH, acid sulfuric concentrat sau acid sulfuric concentrat +

+$B(OH)_3$, fie prin cromatografie pe hîrtie sau pe strat subțire, ambele impregnate cu α-bromnaftalină soluție 10% în etanol pentru eluția cu acid acetic 80% a hidroxiantrachinonelor și cu piridină 50% a aminoantrachinonelor.

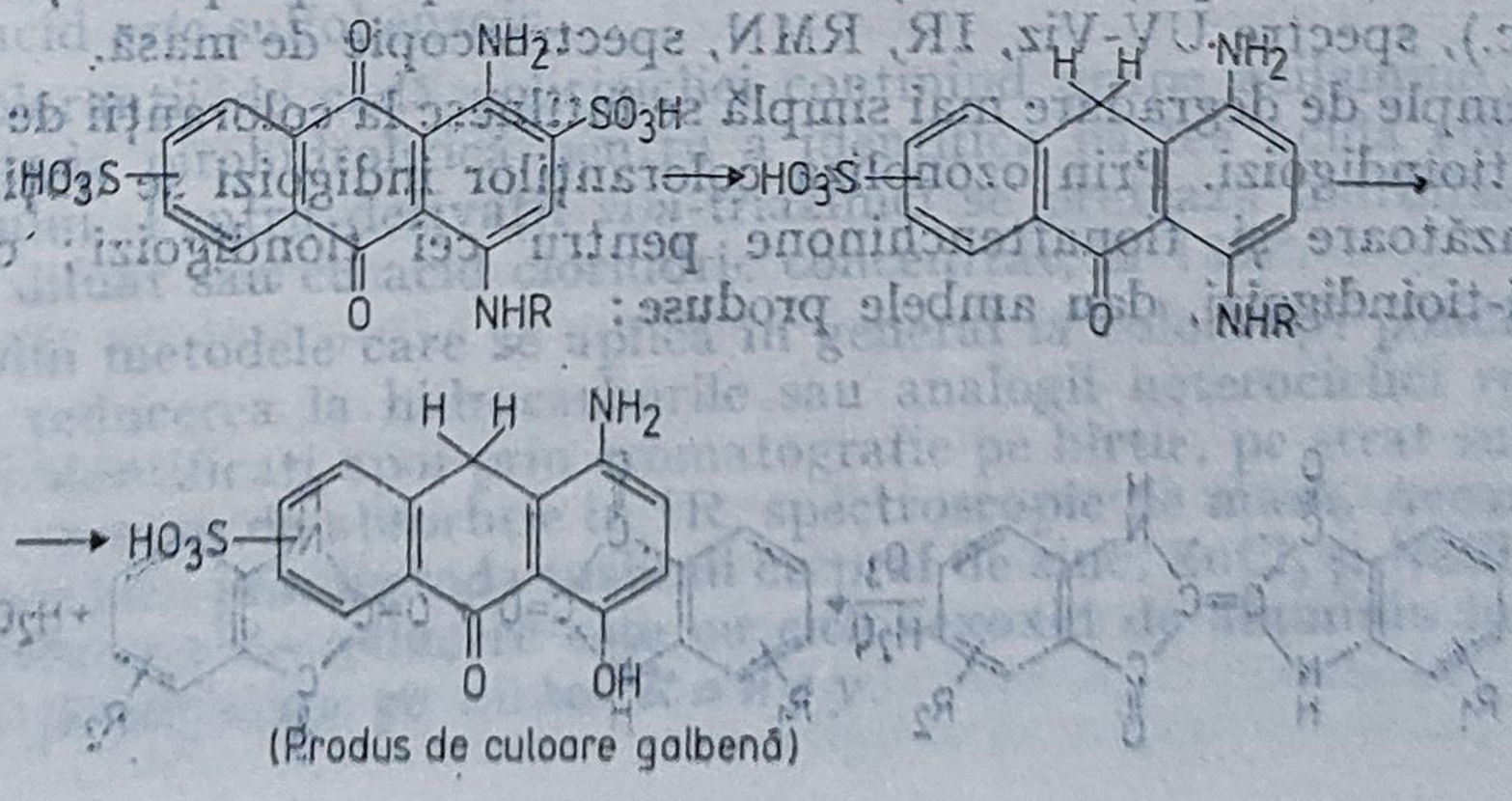
O reacție de hidroliză la scară micro, cu identificări prin cromatografie, se efectuează cu cîteva mi'igrame de colorant și 1—2 ml acid clorhidric concentrat în fiolă sudată ; după încălzire la 180 °, apoi răcire, se deschide fiola, se diluează amestecul cu cîteva picături de apă și se filtrează prin succiune într-o micropîlnie. Filtratul se analizează pentru decelarea aminelor, iar precipitatul (de obicei cristalin, insolubil în apă) se dizolvă în acetonă și se analizează pentru decelarea derivaților antrachinonici.

Aminele aromatice se identifică prin cromatografie pe hîrtie impregnată cu formamidă, utilizînd pentru eluție hexan, benzen sau cloroform, după care detecția spoturilor se face cu *reactiv E h r l i c h* sau prin diazotare și cuplare.

Aminele alifatice se identifică prin cromatografie pe hîrtie, utilizînd pentru eluție amestecul *n*-butanol : acid clorhidric concentrat = 4 : 1, după care detecția spoturilor se face cu *ninhidrină*.

Se poate lucra și la scară mai mare, pentru a obține cantități mai mari de produse de degradare, de exemplu prin încălzirea colorantului cu ditionit de sodiu în soluție alcalină ; în aceste condiții are loc eliminarea grupelor sulfonice din pozițiile β ale nucleului antrachinonic, produsul se transformă în leucoderivat iar grupele NH_2 se înlocuiesc cu OH. Prin încălzirea leucoderivatului în nitrobenzen, în prezență de piridină, are loc reoxidare cu formare de compus antrachinonic avînd grupe OH, eventual și grupe amino, alchilamino, la care se determină pentru identificare punctul de topire al acestuia sau al acetilderivatului corespunzător, precum și spectrul de absorbție în UV-Viz în etanol, etanol+KOH, soluție apoasă de KOH, acid sulfuric concentrat sau acid sulfuric concentrat+$B(OH)_3$.

Prin încălzirea unor coloranți acizi derivați de la acidul 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonic *(acid bromaminic)* sau de la acidul 1-amino-4-bromantrachinon-2,6(sau 2,7-disulfonic, cu $SnCl_2$ și acid clorhidric concentrat, la 60°, timp de 30 sec rezultă antronele corespunzătoare, care pierd grupa sulfonică din poziția β, apoi are loc hiopliza grupei arilamino (sau alchilamino) din poziția 4 și înlocuire cu grupa OH, astfel că final rezultă derivați hidroxiaminoantronici :



(Produs de culoare galbenă)

Dacă se diluează amestecul rezultat cu apă şi se pun picături pe hîrtia cromatografică, pata galbenă virează prin oxidare cu aer în violet prin refacerea nucleului antrachinonic ; eluţia se face cu amestecul n-propanol : soluţie NH_3 25% = 2 :1, hidroxiaminoantrachinona respectivă avînd *Rf* caracteristic.

Dacă reacţia de mai sus se efectuează la 180—200 °, timp de 2 h, rezultă ca produs final 1,4-dihidroxiantrachinonă (*Chinizarină*). Coloranţii de tipul acid 1-amino-2-bromantrachinon-4-arilaminosulfonic se transformă, prin încălzire la fierbere cu acid azotic de concentraţie medie, în 2-bromchinizarină.

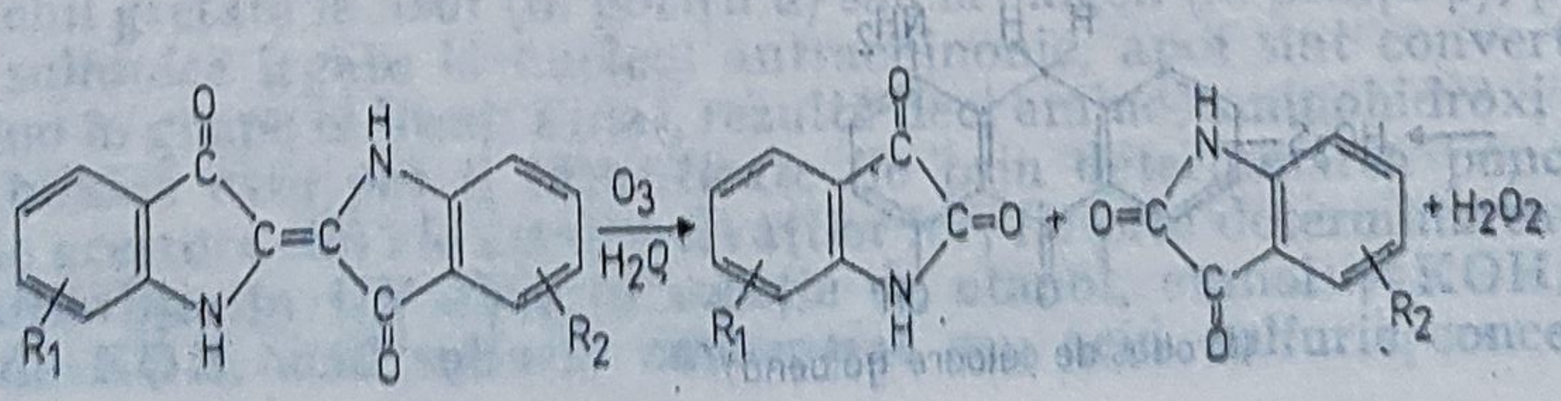
Prin încălzire în stare adsorbită pe suport de silicagel, alchilaminoantrachinonele se pot dezalchila. Derivaţii 1,4-dialchilaminoantrachinonici se scindează mai repede decît cei 1-alchilamino sau 1,5-dialchilaminoantrachinonici (aceştia impun încălzire la 150 ° timp de 16 h). Produsele de reacţie sînt analizate prin cromatografie pe stratul subţire al aceluiaşi suport.

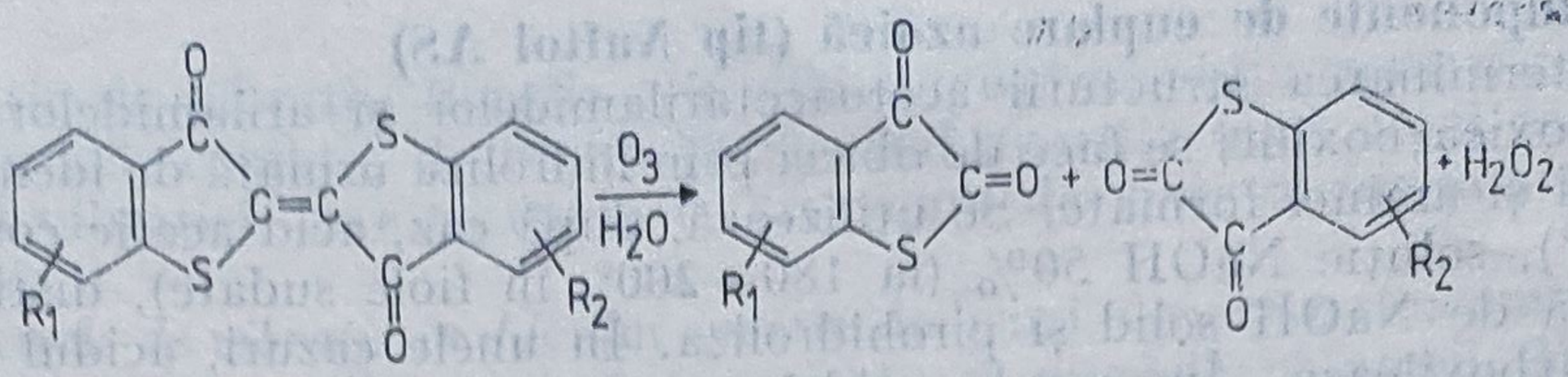
Degradarea acilaminoantrachinonelor simple se poate face prin hidroliză cu acid clorhidric concentrat, la 180 °, timp de 1—2 h, în fiole sudate. În acest fel se obţine şi se determină compusul aminoantrachinonic corespunzător. Pentru identificarea acizilor (corespunzători acililor) formaţi prin scindarea grupelor acilamino este preferabilă metoda pirohidrolitică, cînd are loc fisiunea legăturii amidice, cu formare de derivat aminoantrachinonic, iar produsele volatile (acizii) sublimă sau distilă şi se condensează pe peretele rece al tubului de sticlă, eventual împreună cu unii compuşi antrachinonici mai simpli. Identificarea acizilor corespunzători acililor se face prin cromatografie pe hîrtie, pe strat subţire sau gaz-lichid.

Coloranţi policiclici

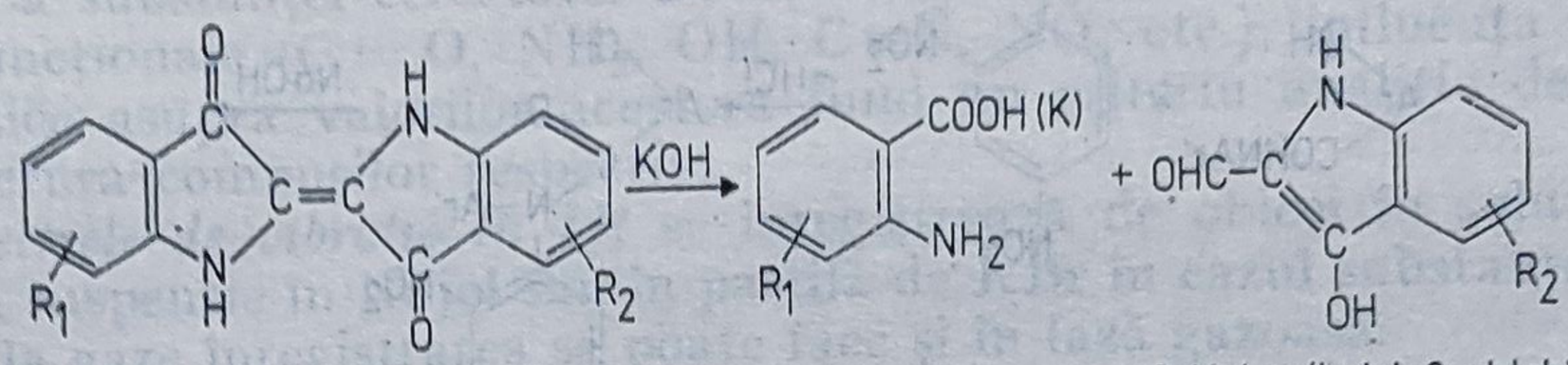
Din această categorie fac parte unii coloranţi de cadă şi unii pigmenţi. Datorită insolubilităţii lor în apă şi în solvenţi, este necesar să se folosească metode de degradare şi de identificare adecvate. Numai în unele cazuri molecula compusului ce trebuie analizat poate fi scindată în compuşi simpli şi uşor de identificat. Diferitele tipuri de coloranţi policiclici sînt analizate prin reacţii particulare, adecvate, de degradare la compuşi mai simpli, unii dintre aceştia fiind neobişnuiţi, iar identitatea lor trebuind să fie stabilită prin sinteză. Uneori, aceşti compuşi trebuie să fie transformaţi printr-o reacţie chimică în alţi compuşi, mai uşor de identificat prin proprietăţile lor fizice (p. t. etc.), spectre UV-Viz, IR, RMN, spectroscopie de masă.

Exemple de degradare mai simplă se întîlnesc la coloranţii de cadă indigoizi şi tioindigoizi. Prin ozonoliza coloranţilor indigoizi se obţin isatinele corespunzătoare şi tionaftenchinone pentru cei tiondigoizi ; cei micşti, indigoizi-tioindigoizi, dau ambele produse :

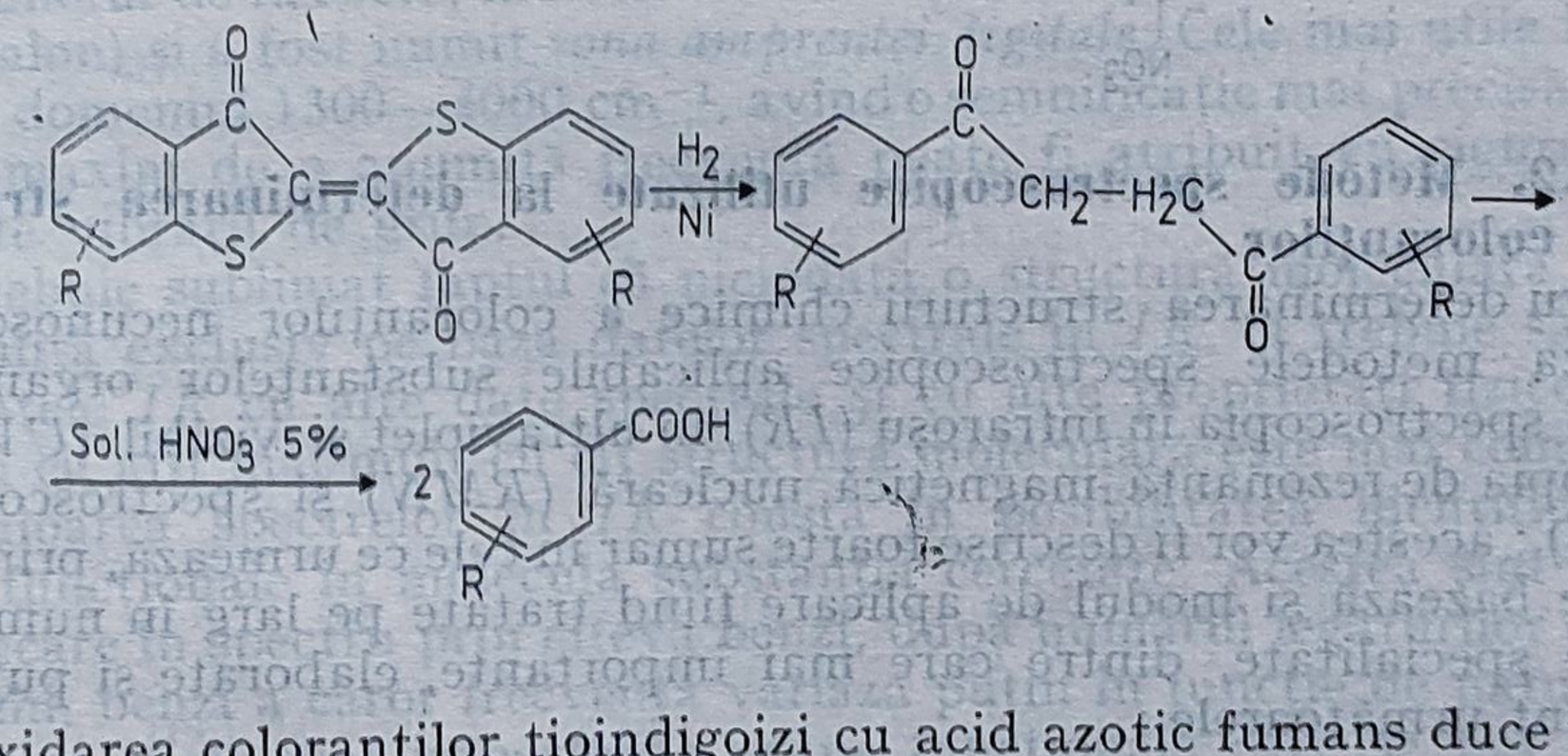




Coloranții indigoizi și unii dintre cei tioindigoizi (cu anumiți substituenți) se transformă prin fuziune cu alcalii în doi componenți, un acid antranilic și o aldehidă :



Coloranții tioindigoizi formează prin reducere cu H_2/Ni (Raney) difenilacilii și difenilbutanii corespunzători, care la oxidare cu soluție HNO_3 5%, sub presiune, trec în derivați de acid benzoic :



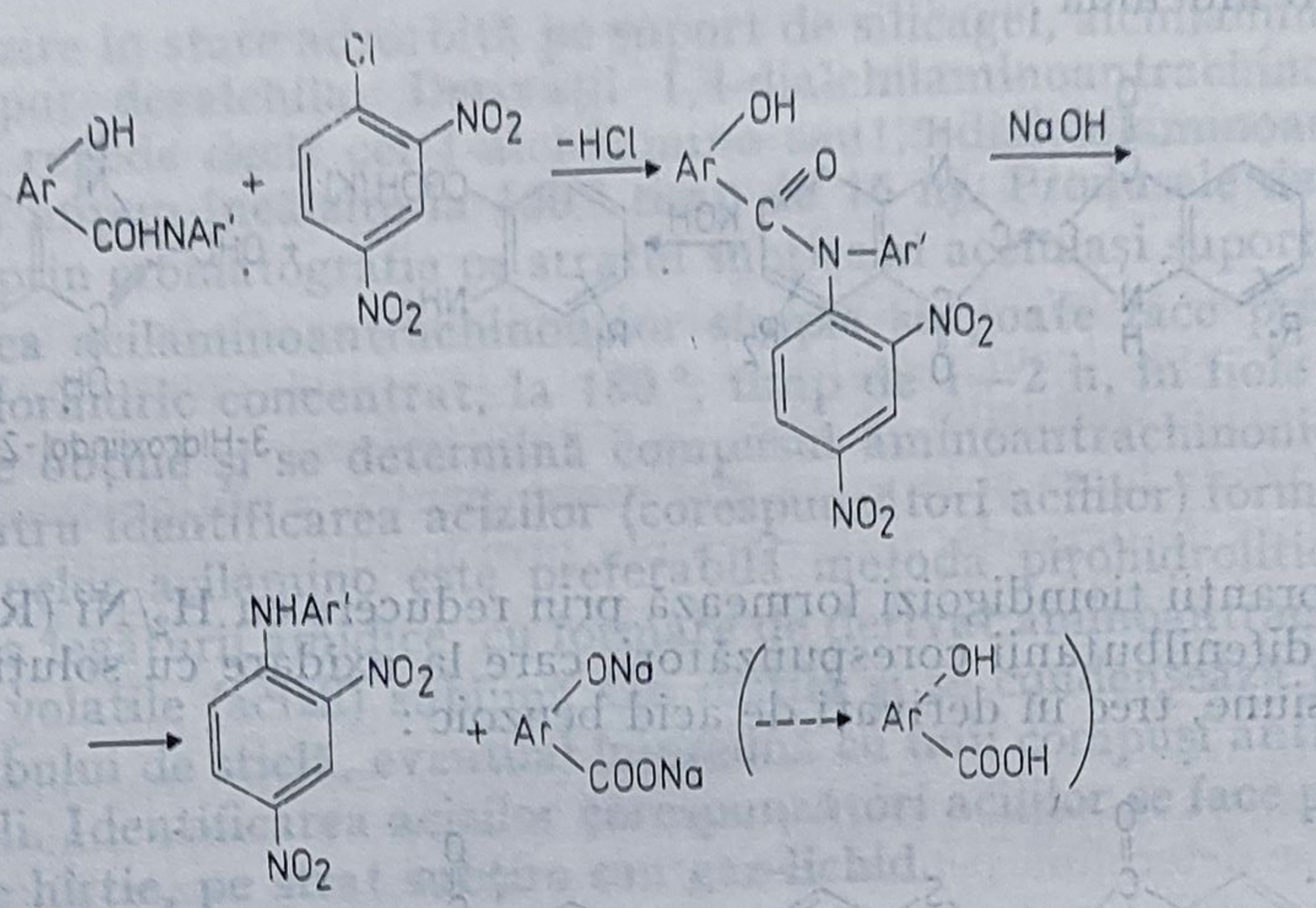
Oxidarea coloranților tioindigoizi cu acid azotic fumans duce la formarea unui acid *orto*-sulfobenzoic.

La coloranții de cadă policiciclici conținînd grupe acilamino se poate aplica metoda pirohidrolitică pentru a identifica partea acidă corespunzătoare acilului. Pentru derivații *sim*-triazinici se pretează hidroliza cu acid clorhidric diluat sau cu acid clorhidric concentrat, la 180 °.

Una din metodele care se aplică în general la coloranții policiclici chinoizi este reducerea la hidrocarburile sau analogii heterociclici respectivi, care pot fi identificați apoi prin cromatografie pe hîrtie, pe strat subțire sau gaz-lichid, spectru de absorbție în IR, spectroscopie de masă. Această reducere se poate face prin metoda fuziunii cu praf de zinc, $ZnCl_2$ și NaCl la 310 °. Altă posibilitatea de reducere este cu ciclohexoxid de aluminiu în ciclohexanol sau hidrogenare pe *nichel Raney*.

Componente de cuplare azoică (tip Naftol AS)

Determinarea structurii acetoacetarilamidelor și arilamidelor acizilor arilhidroxicarboxilici se face de obicei prin hidroliză urmată de identificarea acidului și aminei formate. Se utilizează, după caz, acid acetic concentrat (la 180°), soluție NaOH 50% (la 180—200°, în fiole sudate), distilarea în prezență de NaOH solid și pirohidroliza. În unele cazuri, acidul rezultat se decarboxilează. În cazul amidelor acizilor *orto*-hidroxiarilcarboxilici, aceștia se condensează în mediu slab alcalin cu 4-clor-1,3-dinitrobenzen, iar produsul rezultat se hidrolizează prin tratare cu soluție alcalină în condiții blînde:



3.4.2.2. Metode spectroscopice utilizate la determinarea structurii chimice a coloranților

Pentru determinarea structurii chimice a coloranților necunoscuți se pot utiliza metodele spectroscopice aplicabile substanțelor organice în general — spectroscopia în infraroșu (*IR*), în ultraviolet și vizibil (*UV-Viz*), spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (*RMN*) și spectroscopia de masă (*MS*); acestea vor fi descrise foarte sumar în cele ce urmează, principiile pe care se bazează și modul de aplicare fiind tratate pe larg în numeroase lucrări de specialitate, dintre care mai importante, elaborate și publicate în țară, sînt următoarele:

a) M. Avram, G. D. Mateescu, *Spectroscopia în infraroșu*, București, Ed. tehnică, 1966.
b) I. Pogany, M. Banciu, *Metode fizice în chimia organică*, București, Ed. științifică, 1972.
c) A. T. Balaban, M. Banciu, I. Pogany, *Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică*, București, Ed. științifică și enciclopedică, 1983.
d) L. Mayer, *Analiza structurală organică*, București, Ed. științifică și enciclopedică, 1979.
e) I. Oprean, *Spectrometria de masă a compușilor organici*, Cluj, Ed. Dacia, 1974.
f) V. Mercea, P. Ardeleanu, D. Ioanovici, A. Pamula, D. Ursu, *Introducere în spectrometria de masă*, București, Ed. tehnică, 1978.
g) I. Silberg, *Spectrometria RMN a compușilor organici*, Cluj Napoca, Ed. Dacia, 1978.

Spectroscopia în infraroșu (IR)

Spectrele de vibrație în IR se datoresc mișcărilor de vibrație-rotație cuantificate în fiecare moleculă și sînt date de tranzițiile de la un nivel vibratoriu fundamental la nivele vibratorii excitate, cuantificate prin numă-

rul cuantic de vibrații. Benzile cele mai intense se obțin pentru tranziția fundamentală, condiția de interacțiune fiind apariția unui dipol temporar în cursul vibrației, care oscilează cu frecvența de vibrație fundamentală a moleculei.

Spectrele de vibrație în IR sînt spectre de benzi, deoarece concomitent cu excitarea nivelelor vibratorii sînt excitate și nivelele rotatorii. Mișcările de vibrație pe care le execută moleculele în ansamblu, cu participarea tuturor atomilor implicați în legăturile chimice, se regăsesc în vibrațiile normale de alungire (ν) sau de deformație (δ, γ, ω etc.). Aceste vibrații apar în domeniul 400—4 000 cm^{-1} și dau informații prețioase referitoare la structura chimică a substanței cercetate. Deosebit de importante sînt vibrațiile grupelor funcționale (C = O, NH_2, OH, C≡N, NO_2 etc.), influența efectelor electronice asupra valorilor acestora fiind un criteriu analitic de corelare cu structura compușilor respectivi.

Spectrele de vibratie în IR se înregistrează de obicei în soluție (CCl_4, CS_2), în suspensie în Nujol sau în pastilă de KBr în cazul substanțelor insolubile ; la gaze înregistrarea se poate face și în fază gazoasă.

Spectrul în IR prezintă în general numeroase benzi, dintre care însă se folosesc doar unele pentru care se pot face atribuții corecte în determinări structurale. Domeniul 400—1300 cm^{-1} conține multe benzi și este mult mai dificil să se atribuie fiecare bandă unui anumit tip de vibrație moleculară. Spectrul din această zonă este însă caracteristic pentru fiecare substanță ca un criteriu de identitate al acesteia (așa cum sînt și punctul de topire, punctul de fierbere, indicele de refracție etc. pentru comparare cu compuși etalon) și a fost numit *zona amprentei digitale*. Cele mai utile benzi sînt însă în domeniul 1300—4000 cm^{-1}, avînd o semnificație mai precisă în sensul că un maxim de o anumită frecvență poate fi atribuit cu siguranță unei anumite vibrații de grup.

Trebuie subliniat faptul că niciodată o structură moleculară nu poate fi stabilită exclusiv pe baza datelor spectrale în *IR*, ci trebuie să se coreleze datele *IR* cu alte date spectrale și cu alte proprietăți fizico-chimice, aceasta cu atît mai mult cu cît structura moleculară este mai complexă.

Valoarea spectrelor în *IR* constă în posibilitatea identificării unor grupe funcționale în molecula substanței cercetate. Acestea sînt reprezentate fiecare în spectru prin cîteva benzi, după numărul legăturilor din grupa de atomi, benzi a căror frecvență variază puțin în funcție de natura grupelor vecine. Cele mai importante grupe funcționale care se pot identifica astfel sînt : hidroxi (OH), amino (NH_2, NHR, NR_2), tiol (SH), cian (CN), carbonil (CO), carboxi(COOH), esterică (COOR′), carbonilclorură (COCl) carbonilamidă ($CONH_2$), sulfonamidică (SO_2NH_2) etc.

Spectroscopia în ultraviolet și vizibil (UV-Viz)

Spectrele de absorbție în ultraviolet (200—400 nm) și vizibil (400—800 nm) se datoresc tranzițiilor electronice din molecule cînd acestea trec din starea fundamentală (orbitali de legătură σ, π, n) în stări excitate (orbitali de antilegătură σ^*, π^*). Spre deosebire de spectrele în IR, spectrele electronice sînt spectre de benzi largi, caracteristice pentru sistemele cu cromofori, grupe covalente cu legături π (C=C, N=N, C=O, N=O etc.) Efectele electronice, în special cele mezomere ale grupelor auxocrome (de obicei atomi cu electroni neparticipanți : O, N, S) legate direct de cromofori, modifică lungimea de undă și intensitatea maximului de absorbție, fiind de mare

utilitate în corelarea acestora cu structura moleculară. În cazul coloranților și a intermediarilor acestora spectrele în vizibil sînt dependente de grupele cromofore și auxocrome, natura solventului etc., spectroscopia în *UV-Vi* fiind practic modul cel mai indicat de caracterizare a substanței cercetate.

Spectrele electronice se înregistrează de obicei în soluție de etanol, ciclohexan sau apă, alte ori în cloroform, benzen etc. (după caz), utilizîndu-se cuve de cuarț pentru domeniul ultraviolet, iar pentru vizibil se pot folosi și cuve de sticlă.

Spectrele în *UV-Viz* au un număr redus de benzi și furnizează puține informații referitoare la structura unui colorant necunoscut. Prin astfel de spectre se dovedește prezența de duble legături conjugate, de cromofori și auxocromi și prin comparare cu date din literatură pentru compuși cu structură similără. se pot trage concluzii referitoare la structura compusului cercetat. De asemenea, spectrele în *UV-Viz* pot fi folosite în același mod la identificarea unor produși de degradare ai colorantului, prin comparare cu spectrele unor substanțe etalon.

Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN)

Spectroscopia RMN se bazează pe interacțiunea spinului nuclear al unor nuclee (^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P etc.) cu un cîmp magnetic exterior. Fenomenul *RMN* constă în reorientarea momentului magnetic nuclear de la o energie joasă corespunzătoare unei orientări paralele, la un nivel energetic superior corespunzător unei orientări antiparalele cu cîmpul magnetic exterior, într-un cîmp de radiofrecvență.

Spectrul RMN furnizează doi parametri importanți : *deplasarea chimică* (δ sau $10-\delta = \tau$) exprimată în părți per milion (ppm) și *constanta de cuplaj* (J) exprimată în Hz. *Deplasarea chimică* (δ, τ) reprezintă poziția unui semnal în spectru față de un standard intern (de obicei tetrametilsilan, TMS) și exprimă gradul de ecranare sau de dezecranare al nucleului respectiv în funcție de ecranarea diamagnetică a electronilor din legătura chimică.

Constanta de cuplaj (J) reprezintă interacțiunea nucleului respectiv cu celelalte nuclee cu spin nuclear din moleculă și dă multiplicitatea semnalului, astfel că fiecare semnal caracterizat prin poziția sa prin parametrul δ, este scindat în mai multe linii în funcție de valoarea lui J și a numărului de nuclee echivalente vecine. De exemplu, pentru un nucleu care interacționează cu n nuclee echivalente, cu spinul nuclear I, multiplicitatea semnalului său va fi $2nI + 1$. Valorile lui δ și J sînt de obicei tabelate pentru compuși din aceeași serie și sînt parametri care dau informații consistente referitoare la structura compușilor organici.

Spectrele RMN se înregistrează în soluție de CCl_4, CS_2, iar pentru compușii polari în solvenți polari deuterați : deuterocloroform ($CDCl_3$), deuteroacetonă(CD_3COCD_3), dimetilsulfoxid deuterat [$(CD_3)_2SO$], deuteropiridină (C_5D_5N), apă deuterată (D_2O).

Prin *spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară protonică* ($^{1}HRMN$), cea mai accesibilă, se obțin informații utile asupra atomilor de hidrogen ai scheletului hidrocarbonat al substanței. Prin *spectroscopia de rezonantă magnetică nucleară a izotopului* ^{33}C ($^{33}CRMN$), care impune aparatură de lucru mai complexă și care se bazează pe faptul că aproximativ 1% din conținutul total de carbon din molecula compușilor organici este izotopul

^{13}C, se obțin informații asupra atomilor de carbon din scheletul hidrocarbonat al substanței.

Spectrul de rezonanță magnetică nucleară protonică (*PRMN*) furnizează informații asupra tuturor atomilor de hidrogen ai substanței, în sensul că fiecare semnal din spectru corespunde la unul sau mai mulți atomi de hidrogen echivalenți, adică legați la atomi de carbon sau de heteroatomi a căror multiplicitate este în relație directă cu vecinătatea acestora.

Semnalele înregistrate ca maxime se caracterizează prin:

— *deplasarea chimică* (δ, τ) a semnalului în raport cu poziția semnalului substanței standard de referință (TMS). Această poziție a semnalului depinde de vecinătatea atomilor de hidrogen, respectiv de natura legăturilor chimice și este puternic dependentă de efectele electronice. *Spectrele* ^{13}C*RMN* permit, în anumite condiții de lucru, diferențierea atomilor de carbon din molecula compusului cercetat;

— *constanta de cuplaj* (J) care se reflectă în multiplicitatea semnalelor. Semnalul din spectru se prezintă fie ca o linie, fie scindat în mai multe linii apropiate, cu înălțimi diferite. Scindarea semnalului în mai multe linii se datorește cuplajului protonului cu atomi de hidrogen vicinali care au deplasări chimice diferite. Astfel, dacă sînt în total n atomi de hidrogen echivalenți vicinali, semnalul va fi scindat în $n + 1$ linii $\left(2nI + 1,\ \text{în care } I_H = \frac{1}{2}\right)$.

Intensitatea liniilor în semnalul respectiv este dată de coeficienții distribuției binomiale $(a + b)^n$, în care n este numărul de protoni echivalenți vicinali. De exemplu, un proton care cuplează cu doi protoni echivalenți ($-\overset{|}{C}H-CH_2-$) va avea multiplicitatea $2 + 1 = 3$ (triplet) a căror intensitate este dată de coeficienții dezvoltării $(a + b)^2$, deci 1 : 2 : 3, iar pentru un proton care are în vecinătate trei protoni echivalenți ($\rangle CH-CH_3$) semnalul protonului $\rangle CH$ va fi un cuartet — patru linii, echidistante, a căror intensitate este dată de coeficienții dezvoltării $(a + b)^3$, deci 1 : 3 : 3 : 1. În cazul în care există mai multe seturi de nuclee echivalente, atunci multiplicitatea semnalului este mai complicată, datorită constantelor de cuplaj diferite. Distanța dintre liniile echidistante ale semnalului reprezintă constanta de cuplaj și se regăsește în semnalele protonilor care cuplează între ei. *Constanta de cuplaj* J este dependentă de raportul geometric al atomilor de hidrogen și uneori este influențată și de electronegativitatea substituenților. Valorile constantei de cuplaj depind mult de structura moleculară și de obicei sînt tabelate. Pentru sistemele în care este permisă rotația liberă, valorile constantei de cuplaj sînt de obicei mediate, iar pentru rotația restrînsă acestea sînt puternic dependente de unghiul diedru pe care îl fac protonii care cuplează între ei. Există *constante de cuplaj vicinale*, *geminale*, *cuplaje cis* și *cuplaje trans* (în sistemele olefinice și ciclice), *cuplaje alilice* și *cuplaje la distanță* (*long-range*).

— *intensitatea semnalului*, care reprezintă aria semnalului respectiv; de obicei aparatele moderne execută direct curba integrală a suprafeței de

sub fiecare semnal. Această integrală este proporțională cu numărul de protoni din semnalul respectiv și depinde de condițiile de înregistrare (concentrație, amplificare etc.). Pentru a avea o valoare analitică, curba integală se exprimă relativ ; raportul curbelor integrale pentru fiecare semnal este direct proporțional cu numărul de protoni echivalenți din secvența moleculară respectivă. Curbele integrale folosesc atît pentru substanțele unitare, cît și pentru dozări rapide (aproximative) a componenților unui amestec, cu condiția ca să existe cel puțin un semnal integrabil separat pentru fiecare component.

Spectroscopia de masă (MS)

Spectroscopia de masă constă în bombardarea moleculelor substanței cercetate, în vid înaintat, cu un fascicul de electroni, urmată de accelerarea ionilor formați și de separarea acestora într-un cîmp magnetic transversal în funcție de raportul masă/sarcină = *m/e*. *Spectrul de masă* reprezintă înregistrarea curentului ionic în funcție de masă, de obicei pozitivă și de abundența lor relativă. Ionii pozitivi primari care se formează la bombardarea cu electroni a moleculei inițiale dau în spectru un maxim ce corespunde masei moleculare. De obicei acești ioni „părinte" sînt nestabili și se divid într-un număr de fragmente mai mici, dintre care unele cu sarcină pozitivă. Spectrul de masă al unui compus organic reprezintă deci o serie de semnale ale acestor fragmente pozitive în funcție de raportul *m/e*. Pentru determinarea abundenței relative se ia ca referință cel mai intens maxim, căruia i se atribuie valoarea de 100% și în funcție de acesta se calculează apoi intensitatea relativă a celorlalte semnale. Modul de fragmentare al ionilor se face după anumite reguli privind stabilitatea acestora și natura legăturilor chimice implicate, astfel că spectrul de masă este caracteristic fiecărei substanțe și deci se pot face corelări spectru-structură.

Spectrul de masă furnizează un număr mare de date, din care numai unele pot fi interpretabile. Informația cea mai importantă pe care o dă este masa moleculară exactă a compusului cercetat, ceea ce completează analiza elementară a acestuia (prin analiza elementară se stabilește formula brută a substanței, formula moleculară fiind un multiplu al formulei brute, iar factorul de multiplicare, în lipsa spectrului de masă, trebuie să fie stabilit prin alte mijloace).

Spectrul de masă conține semnale sub forma unor picuri, reprezentînd fiecare diverse fragmente ionice înregistrate, înălțimea picurilor fiind proporțională cu abundența fragmentelor, iar deplasarea lor pe abscisă cu masa acestora. Picul cel mai îndepărtat este ionul corespunzător moleculei produsului cercetat minus un electron (ionul „părinte") și furnizează masa moleculară. De multe ori ionul „părinte" este instabil și nu poate fi decelat decît în condiții speciale. Picurile corespunzînd fragmentelor ionice cu mase mai mici sînt utile în multe cazuri pentru identificarea unor unități structurale ale moleculei.

Pe baza *spectrelor IR, UV-Viz, RMN* și *MS* înregistrate pentru un număr mare și divers de substanțe organice, se pot face corelări între datele spectrale și structura moleculară pentru compușii noi sintetizați. S-au întocmit și publicat numeroase lucrări cu date spectrale în care se arată, pe clase de compuși, corespondența între anumite fragmente ale moleculei organice și parametrii spectrali. Pe baza unor astfel de date acumulate este posibil să se interpreteze diversele spectre în vederea determinării unor structuri noi, necunoscute.

4. Analiza cromatografică

4.1 GENERALITĂȚI

Cromatografia este o metodă analitică de separare fizică a unui amestec de substanțe, la limita dintre două faze, una fiind imobilă (staționară), iar cea de a doua mobilă. Faza imobilă poate să fie un solid adsorbant sau un lichid fixat prin adsorbție pe o substanță solidă, iar faza mobilă este fie un gaz, fie un lichid care se deplasează într-un anumit sens peste faza staționară. După natura fazei mobile se distinge *cromatografie cu gaze*, atunci cînd faza mobilă este un gaz și *cromatografie cu lichide*, atunci cînd faza mobilă este un lichid; aceasta din urmă se tratează detaliat în cele ce urmează.

În *cromatografia cu lichide* faza mobilă trebuie să aibă o oarecare capacitate de solubilizare a substanțelor (lichide sau solide) ce urmează să fie separate.

Dacă se introduce o mică cantitate din amestecul de substanțe ce trebuie să fie separat (amestecul fiind de obicei sub forma unei soluții într-un solvent) într-o anumită zonă a fazei staționare și se lasă lichidul care constituie faza mobilă, alimentîndu-l continuu, să se deplaseze într-un anumit sens peste faza staționară, trecînd și prin zona unde se află depus amestecul de substanțe, faza mobilă va avea tendința să dizolve substanțele din amestec și să le transporte odată cu aceasta, iar faza staționară va avea tendința să le rețină, fie prin adsorbție (dacă este un solid adsorbant), fie prin solubilizare (dacă este un lichid staționar), atît în zona inițială, cît și mai departe, pe traseul parcurs de faza mobilă. Raportul între cele două tendințe, aceea de reținere de către faza staționară și cea de antrenare de către faza mobilă, poate fi diferit de la o substanță la alta, astfel că după ce faza mobilă a înaintat și a cuprins pe o anumită distanță faza staționară, substanțele vor fi antrenate din zona inițială în alte zone, la distanțe diferite și anume, cele reținute mai puternic de faza staționară vor fi deplasate în zone mai apropiate de locul de pornire, iar cele reținute mai slab vor ajunge în zone relativ mai îndepărtate.

După natura fazei staționare se distinge *cromatografie prin adsorbție*, atunci cînd faza staționară este un solid adsorbant cu suprafață mare și *cromatografie prin repartiție*, atunci cînd faza staționară este un lichid (de cele mai multe ori nemiscibil sau greu miscibil cu lichidul care constituie faza mobilă) fixat prin adsorbție pe un solid. În unele cazuri lichidul care

este folosit ca fază mobilă poate fi parțial adsorbit de către faza staționară (adsorbantă), porțiunea adsorbită modificîndu-și în așa fel proprietățile încît va funcționa ca un alt lichid, cu rol de fază staționară lichidă.

Cromatografia cu fază mobilă lichidă se poate efectua în trei feluri: *pe coloane* verticale umplute cu pulberi de solid adsorbant sau cu pulberi imbibate cu un lichid cu rol de fază staționară, *pe hîrtie* și *pe strat subțire* de pulberi adsorbante întins pe plăci de sticlă sau pe foi din material plastic.

4.1.1. CROMATOGRAFIA PE COLOANĂ

Cromatografia pe coloană a fost imaginată și aplicată pentru prima dată de botanistul rus *Țvet* (1906), la separarea pigmenților clorofilieni din frunze. Ulterior această primă metodă cromatografică a fost aplicată pe scară largă la separarea unor amestecuri, în special formate din cantități foarte mici de substanțe, pentru care metodele chimice nu conduceau la rezultate satisfăcătoare.

Dispozitivul pentru cromatografia pe coloană constă dintr-un tub de sticlă, îngust, așezat vertical, umplut cu o pulbere adsorbantă (faza staționară) sprijinită pe un dop din vată de sticlă sau pe un disc din frită care lasă să treacă lichidele. Tubul poate să fie prevăzut la bază cu un robinet, iar la partea superioară se poate monta un dispozitiv de alimentare cu lichide: micropipetă, pîlnie de picurare etc. Pulberea de adsorbant trebuie, în prealabil, să fie presată ușor în tub, pentru a se completa eventualele goluri. Există trei metode curente de lucru în cromatografia pe coloană: *metoda frontală*, *metoda eluției* și *metoda deplasării*.

a) *Metoda frontală*. Se îmbibă întîi umplutura de adsorbant cu solvent[1)], care se toarnă în coloană, apoi aceasta se alimentează treptat, pe la partea superioară, cu o soluție în același solvent a amestecului de substanțe ce trebuie analizat. Pe la baza coloanei se va scurge la început fracțiunea de solvent cu care a fost imbibat adsorbantul, după care va urma o fracțiune de solvent provenită din soluția de analizat din care adsorbantul a reținut toți componenții adsorbabili. În continuare, după ce adsorbantul s-a saturat cu acești componenți, se va scurge pe la baza coloanei o fracțiune de soluție care conține numai componentul cel mai puțin adsorbabil, ce este desorbit parțial de către componentul următor, adsorbit ceva mai puternic. Acesta, la rîndul său, după ce a saturat adsorbantul, va apare după un timp într-o altă fracțiune de soluție ce se scurge pe la baza coloanei și care conține acum doi componenți. Treptat, fracțiunile care se succed capătă cîte un component în plus din amestecul inițial, astfel că final compoziția soluției devine identică cu cea a soluției cu care se alimentează coloana. Prin această metodă se poate izola deci, sub formă de soluție, numai componentul mai puțin adsorbabil dintr-un amestec de substanțe.

Identificarea naturii fracțiunii culese față de amestecul care o succede se poate face pe baza diferitelor proprietăți fizice și chimice ale acestora: culoare, fluorescență în lumină ultravioletă, densitate, indice de refracție, reacții de culoare cu anumiți reactivi etc.

---

1) Este preferabil ca solventul să nu fie reținut prea puternic de către adsorbant.

b) *Metoda eluției (Metoda spălării)*. Pe la partea superioară a coloanei, a cărei umplutură adsorbantă este în prealabil imbibată cu solvent, se toarnă o cantitate mică, cunoscută, din soluția în același solvent a amestecului de substanțe ce trebuie analizat, după care se trece prin coloană un alt solvent, pur, numit *eluent*. Acesta antrenează în mod inegal diverșii componenți ai amestecului, dispunîndu-i în zone distincte și succesive ale coloanei, în funcție de capacitatea de adsorbție a umpluturii față de fiecare component în parte. Izolarea componenților, respectiv a diverselor zone în care aceștia au fost adsorbiți, se poate realiza în două feluri :

— se continuă alimentarea cu eluent (sau cu un alt solvent) pe la partea superioară a coloanei, iar la baza acesteia se culeg separat fracțiunile ce trec succesiv și care conțin fiecare în soluție cîte unul din componenții amestecului inițial ;

— se împinge din tubul așezat orizontal cilindrul de substanță adsorbantă, care se taie în fracțiuni corespunzătoare zonelor ce conțin fiecare cîte un component al amestecului inițial, apoi se face extracția acestora cu solvenți adecvați.

Identificarea fracțiunilor respective (soluții sau secțiuni ale adsorbantului), care conțin fiecare cîte un component al amestecului inițial, se poate face după culoare, fluorescență în lumină ultravioletă, reacții de culoare cu anumiți reactivi etc.

c) *Metoda deplasării*. În principiu se lucrează ca la metoda eluției, cu deosebirea că eluentul care se adaugă pe la partea superioară a coloanei conține dizolvată o substanță ce se adsoarbe pe umplutura din coloană mai puternic decît componenții soluției amestecului inițial, permițînd astfel deplasarea selectivă a acestora de pe adsorbant.

Toate cele trei variante de lucru ale *cromatografiei prin adsorbție pe coloană* pot fi aplicate și la *cromatografia prin repartiție*, dacă în prealabil se imbibă pulberea adsorbantă din coloană cu un lichid nemiscibil cu eluentul utilizat și care are capacitatea de a reține selectiv componenții amestecului prin solubilizare.

4.1.2. CROMATOGRAFIA PE HÎRTIE

Analiza diverselor substanțe (intermediari și coloranți) se face în mod frecvent prin *cromatografie pe hîrtie*, metodă simplă, rapidă și ușor accesibilă, în care hîrtia cromatografică reprezintă faza staționară solidă ce servește ca adsorbant pentru substanțele din amestecul cercetat sau ca suport adsorbant pentru un lichid care funcționează drept fază staționară (în cazul cromatografiei prin repartiție).

Rezultatele analizelor depind de calitatea hîrtiei de filtru, care trebuie să îndeplinească anumite condiții : să nu conțină substanțe solubile în eluent, să aibă o compoziție omogenă, o anumită porozitate etc. De aceea, pentru cromatografia pe hîrtie se fabrică hîrtii speciale (*Whatman, Ederol, Schleicher-Schül* etc.), în diverse sorturi, cu grade de porozitate diferite.

În principiu, *cromatografia pe hîrtie* constă în următoarele : se aplică pe hîrtia cromatografică, într-o zonă mică a acesteia (punct sau linie care se marchează cu creionul și care se numește *start*), o cantitate mică de soluție

a amestecului ce trebuie analizat, se lasă eventual să se usuce pata aplicată (prin evaporarea solventului), apoi se absoarbe *eluentul* (un solvent utilizat drept fază mobilă) prin capilaritatea hîrtiei, pornindu-se dintr-o altă zonă (învecinată) a hîrtiei, cu alimentare continuă dintr-un mic rezervor ; *eluentul* trece prin zona de *start* a hîrtiei, de unde preia prin solubilizare substanțele depuse și le extinde în continuare pe o suprafață mai mare. Antrenarea substanțelor componente ale amestecului de către eluent se face cu viteze diferite, în funcție de proprietățile lor adsorbtive diferite față de suport și de capacitatea diferită a eluentului de a le solubiliza pe fiecare în parte ; ca atare, acestea vor fi depuse la un moment dat în diverse zone, adică la distanțe diferite față de *start*. Se oprește deplasarea eluentului (prin oprirea alimentării acestuia) înainte ca acesta să acopere întreaga suprafață a hîrtiei, limita la care a ajuns eluentul fiind numită *frontul eluentului*. Acest tip de cromatografie, în care componenții amestecului sînt distribuiți în diverse zone ale suprafeței hîrtiei cromatografice, fără ca eluentul să depășească suprafața fazei staționare (hîrtiei), se numește *cromatografie prin eluție*.

Deplasarea eluentului prin capilarele hîrtiei cromatografice se poate face *liniar*, pe benzi de hîrtie fixate vertical, într-o singură direcție și sens (*ascendent* sau *descendent*) sau se poate face *radial*, pe foi de hîrtie circulare așezate orizontal, pornind de la centru spre periferia acestora.

Componenții amestecului de analizat se află după eluție în diverse zone ale hîrtiei cromatografice (numită final *cromatogramă*) sub forma unor suprafețe, circulare sau ovale, numite *spoturi*, de o anumită mărime, dar în orice caz mult mai mari decît suprafața soluției de amestec depusă inițial la start. *Spoturile* pot fi vizibile direct, dacă sînt colorate sau fluorescente, la întuneric, prin iluminare cu lumină ultravioletă ; în caz contrar se usucă cromatograma la aer apoi se pulverizează cu una sau mai multe soluții de reactivi (succesiv) cu care componenții eluați formează produși colorați.

Poziția unui *spot* de pe cromatogramă, definită prin distanța relativă a acestuia de la *start* în raport cu distanța parcursă de eluent (frontul eluentului) servește la identificarea unei substanțe, în timp ce mărimea și intensitatea colorației (sau fluorescenței) spotului servește la aprecierea conținutului cantitativ al acesteia în amestec. Se numește *coeficient de reținere* (R_f) al unei substanțe dintr-un amestec supus cromatografiei pe hîrtie, raportul dintre distanța parcursă de spotul corespunzător acelei substanțe (l) și distanța parcursă de frontul eluentului (L), ambele distanțe fiind măsurate de la poziția de *start*[1] :

$$R_f = \frac{l}{L}$$

R_f-ul unei sunstanțe este un număr subunitar și întotdeauna același dacă se utilizează aceeași hîrtie cromatografică, același eluent și se lucrează în condiții identice de temperatură etc.

Cromatografia pe hîrtie se efectuează, în toate cazurile, în vase de sticlă închise cu capac etanș pentru a se împiedica evaporarea eluentului. De multe ori este recomandabil, pentru a se obține rezultate reproductibile, să se mențină hîrtia cromatografică înainte de eluare în atmosferă saturată cu vaporii eluentului pentru saturarea ei. Forma vaselor, dispozitivele pentru

1) l reprezintă distanța dintre mijlocul spotului și *start*.

fixarea hîrtiilor cromatografice și alimentarea cu eluent variază în funcție de tipul cromatografierii : *ascendentă, descendentă* sau *radială*.

În cazul în care se lucrează în sistem ascendent sau descendent se folosesc vase de sticlă înalte, cu secțiune circulară sau dreptunghiulară, cu capac etanș. În ambele cazuri se utilizează benzi de hîrtie lungi, dreptunghiulare, iar picătura de soluție a amestecului de analizat se depune în apropiere de unul din capetele benzii, cam la 3 cm de capătul care se cufundă în vasul de alimentare cu eluent ; locul în care s-a pus amestecul de analizat (*start*) trebuie să rămînă neapărat peste nivelul eluentului din vas, în caz contrar amestecul se va dizolva în eluent și va trece astfel în vasul de alimentare cu eluent.

În cazul *cromatografiei în sistem ascendent*, banda de hîrtie este agățată prin niște cleme sau cîrlige de un dispozitiv oarecare (metalic sau de sticlă), fixat de pereți la partea superioară a vasului ori de capac și atîrnă în jos ; capătul inferior al benzii de hîrtie este cufundat în eluent, aflat într-o capsulă sau direct pe fundul vasului. Eluentul se infiltrează și se ridică prin capilaritate în banda de hîrtie, trecînd pe la *start*, ajungînd pînă aproape de capătul superior al benzii, cînd se scoate cromatograma din vas și se lasă să se usuce la aer în scopul pregătirii pentru eventuale tratamente ulterioare.

În cazul *cromatografiei în sistem descendent* se montează la partea superioară a vasului pe un suport special, un mic vas de alimentare cu *eluent*. Banda de hîrtie se introduce în eluent cu capătul din apropierea startului, sub acesta însă, iar ceva mai sus se îndoaie banda în jos și se sprijină peste o baghetă transversală de sticlă, fixată prin niște dopuri de cauciuc de pereții vasului, cea mai mare parte a benzii atîrnînd în jos. Eluentul se infiltrează și se ridică prin capilaritate în banda de hîrtie pînă la îndoitură, trecînd pe la *start*, pentru ca apoi să coboare pe porțiunea care atîrnă în jos, atît prin capilaritate cît și sub acțiunea gravitației, ceea ce face ca acest mod de cromatografiere să fie mai rapid decît cel în sistem ascendent.

Cromatografia radială, mai puțin aplicată în practică, se efectuează pe foi de hîrtie de formă circulară, care se așează orizontal peste o *capsulă Petri*, cu diametrul mai mic, ce conține eluentul, aceasta la rîndul ei fiind introdusă într-un vas larg, nu prea înalt și acoperit (sau într-un exicator). Pentru fixarea hîrtiei se îndoaie în jos marginea acesteia care depășește periferia capsulei și se așează deasupra un capac sau o altă capsulă similară. În centrul hîrtiei se face un mic orificiu (cu diametrul de 2—3 mm) în care se introduce un mic fitil de bumbac sau de hîrtie de filtru răsucită, de aproximativ 1—2 cm lungime, care ajunge cu capătul inferior în eluent, pe care îl aspiră prin capilaritate și îl răspîndește circular și uniform din centru către periferia hîrtiei cromatografice. Picătura de soluție a amestecului ce trebuie analizat se depune de obicei în partea centrală a hîrtiei, în jurul orificiului prin care pătrunde fitilul, iar substanțele antrenate de eluent se vor plasa sub forma unor pete circulare la diverse distanțe de centrul hîrtiei și de frontul eluentului. Dacă picătura de soluție a amestecului supus analizei este depusă la o oarecare distanță de centrul hîrtiei, petele ce vor rezulta după eluție nu vor mai avea formă de cercuri, ci de arcuri de cerc, care vor fi cu atît mai înguste, cu cît picătura de soluție a fost depusă mai departe de centru.

Pentru a se ușura identificarea substanțelor după spoturile eluate, pe aceeași hîrtie se cromatografiază amestecul de analizat și în paralel compo-

nenții puri care se presupune că ar exista în amestec. În acest scop, la cromatografia în sistem ascendent sau descendent se aplică pe linia de start picături de soluție a amestecului de analizat și de soluții ale substanțelor etalon (pure), la distanțe de 2—3 cm unele de altele. Fiecare picătură depusă la start va fi antrenată separat de eluent, iar substanțele identice vor ajunge sub formă de pete la aceeași distanță de linia de start și vor avea aceeași culoare sau vor da aceeași reacție de culoare. Eluarea în paralel a substanțelor se poate face și la cromatografia radială, în felul următor: luînd orificiul de intrare al fitilului drept centru, se trage cu ajutorul unui compas cu creion un cerc cu diametrul de 2—4 cm și pe acest cerc se așează în diverse locuri picături din soluția amestecului de analizat și din soluțiile substanțelor etalon (pure). Petele rezultate în urma eluției, ca arcuri de cerc, se vor afla pentru substanțele identice, așezate la distanțe identice de centru, pe un cerc cu un anumit diametru.

În unele cazuri se pot face separări mai bune de substanțe prin două cromatografieri succesive, ascendente, cu doi eluenți, utilizînd o hîrtie cromatografică de formă pătrată; se eluează întîi substanțele după una din direcții, cu unul din eluenți, iar după aceea se rotește hîrtia cu 90° și se eluează spoturile rezultate (care după prima eluție aveau aproximativ același R_f) cu cel de al doilea eluent.

4.1.3. CROMATOGRAFIA PE STRAT SUBȚIRE

Aceasta se efectuează pe pulberi adsorbante de oxid de aluminiu, silicagel etc., depuse în strat subțire și uniform pe o placă de sticlă, de obicei sub forma unei paste umede care apoi se usucă. Într-o variantă mai nouă pulberea adsorbantă este fixată cu ajutorul unui liant special pe o folie de material plastic și se livrează sub formă de diverse sorturi de către fabrici specializate. Modul de lucru este asemănător cu cel de la cromatografia pe hîrtie în sistem ascendent, iar rezultatele analizei sînt de obicei mai bune datorită porilor mai fini ai stratului adsorbant, care permite o deplasare mai rapidă a frontului eluentului și în general o adsorbție mai bună a substanțelor.

În anexa I (p. 261) sînt prezente compoziții de straturi adsorbante și eluenți pentru *cromatografierea pe strat subțire* a diverselor tipuri decoloranți.

4.2 ANALIZE CROMATOGRAFICE DE INTERMEDIARI AROMATICI

În cele ce urmează se prezintă o serie de posibilități de identificare a unor intermediari aromatici uzuali, prin cromatografie pe hîrtie și prin cromatografie pe strat subțire de oxid de aluminiu.

4.2.1. IDENTIFICAREA CROMATOGRAFICĂ A UNOR ACIZI 2-NAFTOLSULFONICI

În tabelul 4.1 sînt prezentate date referitoare la analiza cromatografică pe hîrtie a unor acizi 2-naftolsulfonici. Eluentul utilizat constă dintr-un

Tabel 4.1

Analiza cromatografică pe hîrtie a unor acizi 2-naftolsulfonici

Acid 2-naftol ...	Valori R_f				Fluorescența în lumină UV, după expunere în vapori de NH_3	Coloratia vizibilă după cuplare cu sare de diazoniu a 4-nitroanilinei	
	produse eluate		produse iodurate[1] eluate			originală	în vapori de NH_3 sau după atingere cu soluție NaOH 1%
	A	B	A	B			
1	2	3	4	5	6	7	8
3,6,8-trisulfonic	0,03	0,02	—	—	Verzuie	Roșie-portocalie	Violacee
1,3,6-trisulfonic	0,07	0,04	—	—	Albăstruie (intensă)	Portocalie *	Violetă-roșiatică *
4,8-disulfonic	0,09	0,06	—	—	Albăstruie (intensă)	Roșie-portocalie	Roșie-portocalie
5,7-disulfonic	0,13	0,11	0,08	0,11	Verde-albăstruie	Portocalie	Violetă-roșiatică
6,8-disulfonic	0,13	0,12	—	—	Albăstruie	Portocalie-gălbuie	Portocalie-gălbuie
3,6-disulfonic	0,16	0,10	0,10	0,16	Albăstruie	Portocalie-roșiatică	Roșie-violacee
3,7-disulfonic	0,19	0,14	0,12	0,19	Albastră-verzuie	Roșie-portocalie	Albastră-violacee
3,8-disulfonic	0,19	0,15	—	—	Albastră-verzuie	Portocalie-roșiatică	Portocalie-roșiatică
3,5-disulfonic	0,23	0,15	0,17	0,25	Albastră-verzuie	Roșie-portocalie	Violetă-roșiatică
1,5-disulfonic	0,30	0,45	—	—	Violetă-albăstruie	Portocalie-roșiatică (slabă) *	Portocalie (slabă) *
1,6-disulfonic	0,30	0,45	—	—	Violetă-roșiatică	Portocalie-roșiatică (slabă) *	Roșie-portocalie (slabă) *
1,7-disulfonic	0,33	0,51	—	—	Violetă	Portocalie-roșiatică (slabă) *	Portocalie (slabă) *
3-sulfonic	0,74	0,84	0,83	0,74	Albăstruie	Roșie-violacee	Roșie-violacee
4-sulfonic	0,66	0,54	0,73	0,53	Violetă-roșiatică (închisă)	Roșie-violacee	Violetă-albăstruie
5-sulfonic	0,63	0,62	0,73	0,54	Albăstruie	Roșie-violacee **	Violetă-roșiatică
6-sulfonic	0,63	0,61	0,69	0,53	Violetă-albăstruie (închisă)	Portocalie-roșiatică	Violetă-roșiatică
7-sulfonic	0,63	0,65	0,66	0,46	Albastră-violacee (deschisă)	Portocalie	Violetă-roșiatică
8-sulfonic	0,65	0,68	—	—	Albăstruie	Portocalie-gălbuie	Portocalie-gălbuie
1-sulfonic	0,74	0,94	—	—	Violetă (închisă, slabă)	Roșie-portocalie (slabă)	Roșie-portocalie (slabă)
2-Naftol	0,90	0,97	—	—	Violetă (închisă)	Portocalie-roșiatică	Portocalie-roșiatică

[1] Produse tratate în soluție apoasă de piridină 50% concentrație cu exces de $NaHCO_3$ și cu soluție J_2 0,1 n, pînă ce există un mic exces de iod, după care se fac eluții cu picături luate din soluția rezultată și puse la startul hîrtiei cromatografice cu ajutorul unui tub capilar din sticlă.

A — hîrtie neimpregnată; B — hîrtie impregnată în soluție apoasă de $NaHCO_3$ 5%

* Pata este vizibilă doar după un timp

** Pata are margine aportocalie

amestec [1] de *n*-propanol : soluția apoasă $NaHCO_3$ 5% = 2 : 1, filtrat după precipitarea unei părți din $NaHCO_3$. Cromatografierea se efectuează la 20°, pe *hîrtie Whatman nr. 4* neimpregnată (A) și impregnată (B) cu soluție apoasă de $NaHCO_3$ 5%, stoarsă între două baghete de sticlă și uscată la aer ; se lucrează în sistem ascendent, într-o atmosferă saturată cu vapori ai eluentului (în vas închis) pînă ce spotul *acidului Schäffer* (luat ca bază de eluție) ajunge la distanța de 35 cm de start. Decelarea indivizilor se face prin pulverizarea unei soluții reci de sare de diazoniu a 4-nitroanilinei pe cromatogramă, iar în cazul compușilor cu grupă sulfonică în poziția 1. după fluorescența acestora (Coloratia rezultată în urma cuplării, prin expulzarea grupei sulfonice din poziția 1, apare ceva mai tirziu).

4.2.2. IDENTIFICAREA CROMATOGRAFICĂ A UNOR ACIZI NAFTILAMINOSULFONICI

În tabelul 4.2 sînt prezentate date referitoare la analiza cromatografică pe hîrtie a unor acizi naftilaminosulfonici. Cromatografierea se efectnează la 20° pe *hîrtie Whatman nr. 4*, în sistem descendent, utilizîndu-se diverși eluenți, după cum urmează :

— *eluent* E_1 = amestec *n*-butanol : CH_3COOH : apă = 4 : 1 : 5, depozitare 14 zile la întuneric pentru separare în două faze : a) faza butanolică, servește la eluare ; b) faza apoasă, servește la saturarea atmosferei din vas ;

— *eluent* E_2 = amestec *n*-butanol : piridină : apă = 3 : 1 : 1 ; eluent monofazic, servind și la eluare și la saturarea atmosferei din vas ;

— *eluent* E_3 = amestec *n*-propanol : soluție apoasă $NaHCO_3$ 5% = 2 : 1, filtrat după precipitarea unei părți din $NaHCO_3$; eluent (filtratul) monofazic, servind și la eluare și la saturarea atmosferei din vas.

În cazul *eluentului* E_3 se lucrează cu hîrtie cromatografică neimpregnată (A) și impregnată (B) cu soluție apoasă de $NaHCO_3$ 5%, stoarsă între două baghete de sticlă și uscată la aer.

Distanța minimă de eluare de la start este de minimum 25 cm.

Prin fluorescență se decelează cantități mai mici de substanță decît prin cuplare cu sare de diazoniu a 4—nitroanilinei.

4.2.3. IDENTIFICAREA CROMATOGRAFICĂ A UNOR INTERMEDIARI ANTRACHINONICI

În tabelul 4.3 sînt prezentate date referitoare la analiza cromatografică pe hîrtie a unor intermediari antrachinonici. Cromatografierea se efectuează la 18—20° pe *hîrtie Whatman nr. 1* (fișii de 11,5 × 32 cm), în sistem ascendent ; hîrtia cromatografică este impregnată cu 1-bromnaftalină, aplicată sub formă de soluție 10% în etanol și uscată la aer. Drept solvent se utilizează piridină (exceptînd leucochinizarina, care se dizolvă în etanol), iar ca eluent acid acetic 80%. Identificarea compușilor se face pe baza colo-

---

[1] Componenții diverșilor eluenți sînt dați întotdeauna în raport volumetric.

Tabelul 4.2

Analiza cromatografică pe hîrtie a unor acizi naftilaminosulfonici

Acid	Valori R_f				Fluorescența în lumină UV	Coloraţia vizibilă după cuplare cu sare de diazoniu a 4-nitroanilinei
	E_1	E_2	E_3			
			A	B		
1	2	3	4	5	6	7
1-naftilamino-3,6,8-trisulfonic	0,00	0,00	0,07	0,05	Galbenă-verzuie	Roşie-violetă
1-naftilamino-3,6-disulfonic	0,02	0,04	0,16	0,17	Albastră	Roşie
1-naftilamino-3,8-disulfonic	0,14	0,08	0,26	0,33	Albastră-verzuie	Roşie-violetă
1-naftilamino-2-sulfonic	0,57	0,63	0,64	0,89	Albastră-violacee	Violetă-albăstruie
1-naftilamino-3-sulfonic	0,41	0,47	0,56	0,79	Albastră-violacee	Violetă-roşiatică
1-naftilamino-4-sulfonic	0,29	0,42	0,47	0,69	Albastră	Roşie-violacee
1-naftilamino-5-sulfonic	0,26	0,44	0,50	0,68	Albastră-verzuie	Violetă
1-naftilamino-6-sulfonic	0,34	0,48	0,54	0,77	Albăstruie	Albastră-violacee
1-naftilamino-7-sulfonic	0,46	0,54	0,57	0,81	Albăstruie	Roşie-violacee
1-naftilamino-8-sulfonic	0,69	0,63	0,63	0,86	Galbenă-verzuie	Albastră-violacee
1-Naftilamină	0,95	0,92	0,86	0,96	Albastră-violacee (slabă)	Violetă
2-naftilamino-3,6-disulfonic	0,03	0,08	0,21	0,25	Violetă-albăstruie (slabă)	Roşie-violacee
2-naftilamino-4,8-disulfonic	0,04	0,06	0,17	0,18	Albastră-violacee	Galbenă
2-naftilamino-1,6-disulfonic	0,03	0,05	—	—	Albăstruie	Roşie
2-naftilamino-5,7-disulfonic	—	—	0,14	0,18	—	—
2-naftilamino-6,8-disulfonic	0,03	0,04	0,17	0,21	Albăstruie	Portocalie-gălbuie
2-naftilamino-1-sulfonic	0,55	0,61	0,60	0,85	Roşie-violacee	Roşie-violacee
2-naftilamino-5-sulfonic	0,34	0,47	0,50	0,71	Albastră	Violetă-roşiatică
2-naftilamino-6-sulfonic	0,32	0,46	0,51	0,75	Roşie-violacee	Violetă-roşiatică
2-naftilamino-7-sulfonic	0,33	0,47	0,51	0,76	Albastră	Violetă-roşiatică
2-naftilamino-8-sulfonic	0,48	0,51	0,53	0,81	Albăstruie	Galbenă (Diazoaminoderivat)
2-Naftilamină	—	—	0,88	0,97	—	Violetă

NOTA. Pentru E_1 E_2, E_3, A şi B, vezi explicaţiile în text

rației petelor rezultate în urma cromatografierii, iar în cazul leucochinizarinei și clorantrachinonelor, după fluorescența în ultraviolet a petelor.

Tabelul 4.3

Analiza cromatografică pe hîrtie a unor intermediari antrachinonici, utilizînd drept eluent acid acetic 80%

Compusul	Valoarea R_f	Compusul	Valoarea R_f
1-Aminoantrachinonă	0,56	1,5-Dihidroxiantrachinonă	0,15
2-Aminoantrachinonă	0,80	1,8-Dihidroxiantrachinonă	0,20
1-Amino-2-metilantrachinonă	0,39	1-Hidroxiantrachinonă	0,26
1-Nitro-2-metilantrachinonă	0,16	1-Amino-4-hidroxiantrachinonă	0,50
1-Metilaminoantrachinonă	0,23	1,4-Dihidroantrachinonă (Leucochinizarină)	0,37
4-Brom-1-metilaminoantrachinonă	0,12	1,4-Diaminoantrahidrochinonă (1,4-Leucodiaminoantrachinonă)	0,85
1-Amino-4-bromantrachinonă	0,16	1,2,4-Trihidroxiantrachinonă (Purpurină)	0,58
1-Amino-2,4-dibromantrachinonă	0,07	1-Clorantrachinonă	0,25
Acid 1-aminoantrachinon-2-sulfonic	0,85	2-Clorantrachinonă	0,17
Acid 1-amino-4-bromatrachinon-2--sulfonic	0,76	1,8-Diclorantrachinonă	0,12
1,2-Dihidroxiantrachinonă (Alizarină)	0,62	Acid antrachinon-2-sulfonic	0,78
1,4-Dihidroxiantrachinonă (Chinizarină)	0,18	Acid antrachinon-1,5-disulfonic	0,72
2,6-Dihidroxiantrachinonă	0,00		

În tabelul 4.4 sînt prezentate date referitoare la analiza cromatografică a unor intermediari antrachinonici, la 18—20°, în sistem ascendent, pe *hîrtie Whatman nr. 1* impregnată cu 1-bromnaftalină sub formă de soluție 10% în etanol, utilizînd drept solvent piridină, iar ca eluent amestec de piridină : apă = 1 : 1.

Tabelul 4.4

Analiza cromatografică pe hîrtie a unor imtermediari antrachinonici, utilizînd drept eluent amestec de piridină: apă = 1 : 1

Compusul	Valoarea R_f
1-Aminoantrachinonă	0,38
1-Amino-2-clorantrachinonă	0,14
1-Amino-4-clorantrachinonă	0,25
1-Amino-2-bromantrachinonă	0,10
1-Amino-4-bromantrachinonă	0,21
1-Amino-2-clor-4-bromantrachinonă	0,07
1-Amino-2,4-dibromantrachinonă	0,07
Acid 1-amino-2-clorantrachinon-4-sulfonic	0,93
Acid-1-aminoantrachinon-2-carboxilic	0,93
Acid 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonic	0,94

Notă. Vezi și explicațiile din text.

4.2.4. IDENTIFICAREA CROMATOGRAFICĂ A ACIZILOR 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC, 4,4'-DIAMINODIBENZIL-2,2'-DISULFONIC ȘI 4-AMINOTOLUEN-2-SULFONIC

Cromatografierea produselor se efectuează pe *hîrtie Whatman nr. 1*, la 17—19°, în sistem ascendent, utilizînd drept solvent soluție apoasă diluată de Na_2CO_3, iar ca eluent amestec de *n*-butanol : etanol : apă = 2 : 1 : 2. Developarea se face prin pulverizare cu *reactiv Ehrlich* sau prin diazotare (pulverizare cu soluție diluată, rece, de acid azotos) și cuplare cu *sare R* (pulverizare cu soluție alcalină diluată, rece, de *sare R*).

Valori R_f :

— acid 4,4'-diaminostilben2,2'-disulfonic	$R_f = 0,32$
— acid 4,4'-diaminodibenzil-2,2'-disulfonic	$R_f = 0,36$
— acid 4-aminotoluen-2-sulfonic	$R_f = 0,62$

Notă. Produsele respective se obțin împreună, după reducerea cu praf de zinc și acid acetic a unei probe [1] luată din amestecul de reacție de la oxidarea cu hipoclorit de sodiu în mediu alcalin (NaOH) a sării de sodiu a acidului 4-nitrotoluen-2-sulfonic, urmată de separare de acetatul de zinc prin diluare cu apă și decantare sau alcalinizare cu carbonat de sodiu și filtrarea hidroxidului de zinc rezultat.

4.2.5. IDENTIFICAREA CROMATOGRAFICĂ A UNOR AMINE AROMATICE PRIMARE

Cromatografierea se efectuează pe strat subțire de oxid de aluminiu. Oxidul de aluminiu a fost preparat după *Brockmann* (activitate treapta II, neutru) și prin adăugare de apă s-a potrivit activitatea la treapta III. Grosimea stratului aplicat pe placă (de sticlă) este de 1,5—2 mm.

Aminele se dizolvă în benzen sau în eter, potrivindu-se concentrația soluțiilor la 0,1—0,2% ; se aplică cîte 0,02 ml soluție la 6 cm de marginea de jos a plăcii. Drept eluent se folosește benzen sau cloroform, după caz, ambele substanțe trebuind să fie pure (redistilate). Plăcile se așează oblic, la 15° față de orizontală. Eluția se face la 20°, pe o distanță de 30 cm, ascendent, durata fiind de 1 h. Developarea petelor se face prin stropire cu *soluție Ehrlich* (1% 4-N,N-dimetilaminobenzaldehidă într-un amestec format din etanol : soluție HCl 36% = 95 : 5, în volume). Petele apar galbene, oranj, brune, sau roșii-violete, după caz. Cromatograma se acoperă cu o placă de sticlă, pe care se marchează contururile și centrele petelor, pentru măsurarea R_f-urilor.

Notă. Eluția soluțiilor de amine poate fi efectuată și pe hîrtie impregnată cu formamidă.

În tabelele 4.5 și 4.6 sînt prezentate date referitoare la analiza cromatografică a unor amine aromatice primare, prin cromatografiere pe strat subțire de oxid de aluminiu, utilizînd drept eluent benzen, respectiv cloroform.

4.2.6. IDENTIFICAREA CROMATOGRAFICĂ A UNOR AMINOANTRACHINONE

Cromatografierea se efectuează pe strat subțire de oxid de aluminiu (activitate treapta III, după *Brockmann*).

[1] Conține nitroderivații corespunzători.

Tabelul 4.5

Analiza cromatografică pe strat subțire de oxid de aluminiu a unor amine aromatice primare, utilizînd benzen drept eluent

Amina	Valoarea R_f	Coloraţia vizibilă după stropire cu reactiv Ehrlich	Amina	Valoarea R_f	Coloraţia vizibilă după stropire cu reactiv Ehrlich
1	2	3	1	2	3
Anilină	0,41	Galbenă	2,3-Dimetilanilină	0,44	Galbenă
2-Toluidină	0,49	Galbenă	2,4-Dimetilanilină	0,41	Galbenă
3-Toluidină	0,42	Galbenă	2,5-Dimetilanilină	0,49	Galbenă
4-Toluidină	0,35	Galbenă	2,6-Dimetilanilină	0,60	Galbenă
2-Cloranilină	0,71	Galbenă	3,4-Dimetilanilină	0,37	Galbenă
3-Cloranilină	0,54	Galbenă	2,4-Dicloranilină	0,78	Galbenă
4-Cloranilină	0,49	Galbenă	2,5-Dicloranilină	0,78	Galbenă
3-Bromanilină	0,57	Galbenă	2,5-Dimetoxianilină	0,25	Oranj
4-Bromanilină	0,54	Galbenă	2,4-Dinitroanilină	0,17	Galbenă
3-Iodanilină	0,60	Galbenă	3-Clor-2-metilanilină	0,62	Galbenă
2-Metoxianilină	0,42	Galbenă	4-Clor-2-metilanilină	0,56	Galbenă
3-Metoxianilină	0,28	Galbenă	5-Clor-2-metilanilină	0,65	Galbenă
4-Metoxianilină	0,19	Galbenă	6-Clor-2-metilanilină	0,75	Galbenă
2-Etoxianilină	0,47	Galbenă	3-Clor-4-metilanilină	0,53	Galbenă
4-Etoxianilină	0,21	Galbenă	5-Metil-2-metoxianilină	0,38	Galbenă
2-Nitroanilină	0,45	Galbenă	4-Clor-2-metoxianilină	0,64	Oranj
3-Nitroanilină	0,30	Galbenă	5-Clor-2-metoxianilină	0,61	Galbenă
4-Nitroanilină	0,20	Galbenă	2-Metil-3-ntroanilină	0,55	Galbenă
2-Metil-4-nitroanilină	0,27	Galbenă	2-Nitro-1,4-fenilendiamină	0,12	Oranj
2-Metil-5-nitroanilină	0,34	Galbenă	2-Clor-1,4-fenilendiamină	0,12	Galbenă-brună

Tabelul 4.5 (continuare)

4-Metil-2-nitroanilină	0,41	Oranj	N-Acetil-1,3-fenilendiamină	0,36	Galbenă-brună
4-Metil-3-nitroanilină	0,24	Galbenă	N-Acetil-1,4-fenilendiamină	0,00	Galbenă
2-Clor-4-nitroanilină	0,35	Galbenă			
4-Clor-2-nitroanilină	0,49	Galbenă	4-Acetilamino-2,5-dicloranilină	0,05	Galbenă
2-Metoxi-4-nitroanilină	0,35	Galbenă	2-Aminofenol	0,05	Roşie
2-Metoxi-5-nitroanilină	0,31	Galbenă	3-Aminofenol	0,15	Galbenă
4-Cian-2-nitroanilină	0,14	Galbenă			
4-Aminobenzoat de metil	0,15	Galbenă	4-Aminofenol	0,01	Galbenă
5-Clor-2,4-dimetoxianilină	0,33	Oranj	4-Aminoacetofenonă	0,17	Galbenă
4-Clor-2,5-dimetoxianilină	0,36	Oranj	6-Amino-2-fenilbenzotiazol	0,26	Oranj
4-Clor-5-metil-2-metoxianilină	0,48	Galbenă-oranj	2-Amino-6-metoxibenzotiazol	0,02	Galbenă
			1-Naftilamină	0,47	Galbenă
2,6-Dinitro-4-metilanilină	0,68	Galbenă	2-Naftilamină	0,43	Galbenă
6-Clor-2,4-dinitroanilină	0,51	Galbenă	4-Aminodifenil	0,42	Galbenă
2,6-Diclor-4-nitroanilină	0,69	Gălbuie	4,4'-Diaminodifenil (Benzidină)	0,49	Galbenă
1,2-Fenilendiamină	0,00	Galbenă	4,4'-Diamino-2-nitrodifenil	0,06	Oranj
1,3-Fenilendiamină	0,07	Galbenă-brună	2,2'-Diaminodifenil		
			4,4'-Diamino-3,3'-dimetildifenil		
1,4-Fenilendiamină	0,08	Roşie	4,4'-Diamino-3,3'-dimetoxidifenil	0,23	Galbenă
4-Metil-1,3-fenilendiamină	0,06	Galbenă-brună	1-Aminoantracen	0,13	Oranj
3-Nitro1-,2-fenilendiamină	0,19	Roşie-violetă	2-Aminoantracen	0,17	Oranj
4-Nitro-1,2-fenilendiamină	0,02	Galbenă		0,47	Oranj
4-Nitro-1,3-fenilendiamină	0,05	Galbenă		0,43	Oranj

Tabelul 4.6

Analiza cromatografică pe strat subțire de oxid de aluminiu a unor amine aromatice primare, utilizînd cloroform drept eluent

Amina	Valoarea R_f	Culoarea vizibilă după stropire cu reactiv Ehrlich
4-Nitro-1,2-fenilendiamină	0,20	Galbenă
2-Amino-5-nitrofenol	0,13	Oranj
1,2-Fenilendiamină	0,25	Galbenă
N-Acetil-1,4-fenilendiamină	0,11	Galbenă
2-Aminofenol	0,07	Galbenă
4-Acetilamino-3-metoxianilină	0,19	Galbenă
2-Amino-6-metilbenzotiazol	0,25	Galbenă
2-Amino-6-metoxibenzotiazol	0,23	Galbenă
2-Amino-4-dietilaminobenzensulfonamidă	0,27	Galbenă
2,5-Dimetil-1,4-fenilendiamină	0,22	Roșie
4-Amino-2,5-dicloracetanilidă	0,44	Galbenă

Aminele se dizolvă în N,N-dimetilformamidă, potrivindu-se concentrația soluțiilor la 0,04% ; se aplică cîte 0,02 ml soluție la 6 cm de marginea de jos a plăcii. Drept eluent se folosește amestec de ciclohexan : eter = 1 : 1. Plăcile se așează oblic, la 15° față de orizontală. Eluția se face la 20°, ascendent, durata fiind de 10 min.

În tabelul 4.7 sînt prezentate date referitoare la analiza cromatografică a unor aminoantrachinone, prin cromatografiere pe strat subțire de oxid de aluminiu, utilizînd N,N-dimetilformamidă drept eluent.

Tabelul 4.7

Analiza cromatografică pe strat subțire de oxid de aluminiu a unor aminoantrachinone, utilizînd N,N-dimetilformamidă drept eluent

Amina	Valoarea R_f	Coloratia
1-Aminoantrachinonă	0,62	Oranj
2-Aminoantrachinonă	0,23	Galbenă
1,2-Diaminoantrachinonă	0,065	Violetă
1,4-Diaminoantrachinonă	0,10	Violetă
1,5-Diaminoantrachinonă	0,46	Oranj-roșiatică
1,8-Diaminoantrachinonă	0,35	Roșie-violacee
1,6-Diaminoantrachinonă	0,08	Roșie
1,7-Diaminoantrachinonă	0,14	Oranj
2,6-Diaminoantrachinonă	0,00	Oranj-brună

4.3 ANALIZE CROMATOGRAFICE DE COLORANȚI ORGANICI

În cele ce urmează se prezintă o serie de eluenți ce pot fi utilizați la analiza cromatografică pe hîrtie și pe strat subțire, după caz, a diverselor clase tinctoriale de coloranți.

4.3.1. ELUENȚI PENTRU CROMATOGRAFIEREA PE HÎRTIE A COLORANȚILOR SOLUBILI ÎN APĂ

1) Metanol : piridină : apă = 1 : 1 : 1
2) Etanol : piridină : apă = 1 : 1 : 1
3) Propanol-1 : piridină : apă = 1 : 1 : 1
4) Propanol-2 : piridină : apă = 1 : 1 : 1
5) Butanol-1 : piridină : apă = 1 : 1 : 1
6) Butanol-2 : piridină : apă = 1 : 1 : 1
7) Metilpropanol-1 : piridină : apă = 1 : 1 : 1
8) Metilpropanol-2 : piridină : apă = 1 : 1 : 1
9) Pentanol-1 : piridină : apă = 0,8 : 1 : 1
10) 2-Metilbutanol-2 : piridină : apă = 0,8 : 1 : 1
11) 2-Metilbutanol-4 : piridină : apă = 0,8 : 1 : 1
12) Alcool benzilic : piridină : apă = 1 : 1 : 0,4
13) Ciclohexanol : piridină : apă = 1 : 1 : 1
14) Hexanol-1 : piridină : apă = 1,1 : 1 : 0,5
15) Metilciclohexanol : piridină : apă = 1 : 1 : 1
16) Furfurol : piridină : apă = 1 : 1 : 1
17) Alcool furfurilic : piridină : apă = 1 : 1 : 1
18) Alcool tetrahidrofurfurilic : piridină : apă = 1 : 1 : 1
19) 2-Metilbutanol-4 : piridină : sol. NH_3 25% = 1 : 1,3 : 1
20) Propanol-2 : piridină : sol. NH_3 25% = 8 : 0,2 : 1,8
21) Butanol-1 : DMF [1] : apă = 1 : 0,5 : 1
22) Butanol-1 : dioxan : apă = 1 : 1 : 1
23) Butanol-1 : 2-metoxietanol : apă = 1 : 1 : 1

4.3.2. ELUENȚI PENTRU CROMATOGRAFIEREA PE HÎRTIE A COLORANȚILOR ACIZI

1) Butanol-1 (sau butanol-2) : etanol : apă : sol. NH_3 25% = 100 : 20 : 44 : 1
2) Butanol-1 (sau butanol-2) : etanol : apă : sol. NH_3 25% = 125 : 24 : 53,5 : 1,5
3) Etanol : apă = 4 : 1
4) Alcool benzilic : DMF : apă = 2 : 1 : 1
5) Butanol-1 (sau butanol-2) : piridină : apă = 15 : 10 : 10
6) Propanol-1 (sau propanol-2) : acetoacetat de etil : apă = 6 : 1 : 3
7) Sol. NH_3 25% : piridină : apă = 4 : 1 : 3
8) Citrat de sodiu : sol. NH_3 25% : apă = 1 (p) : 30 (v) : 20 (v)

Notă. În unele cazuri se pot utiliza drept eluenți apă, soluție NaCl 0,05% sau soluție NaCl 0,5% (în special pentru coloranții monoazoici și disazoici acizi).

Pentru cromatografierea unor coloranți acizi și a unor coloranți acizi cromatabili se pot utiliza, după caz, și eluenții prezentați în continuare, lucrîndu-se pe *hîrtie Whatman nr. 3* în sistem ascendent sau pe *hîrtie*

[1] N,N-Dimetilformamidă

Whatman nr. 1 în sistem descendent:

Butanol-1	Etanol 95%	Soluție NH_3 2%
100	—	20
90	10	29
80	20	45
60	40	178
4	6	40
4	6	90
—	—	100

4.3.3. ELUENȚI PENTRU CROMATOGRAFIEREA PE STRAT SUBȚIRE A COLORANȚILOR ACIZI

Ca strat subțire se utilizează *Silicagel G*—gel de bioxid de siliciu preparat după o anumită metodă.

1) Butanol-1 : acid acetic : apă = 2 : 1 : 5 (faza superioară)
2) Butanol-1 : acid acetic : apă = 4 : 1 : 5 (faza superioară)
3) Etanol 95%
4) Butanol-1 : etanol : apă : acid acetic = 120 : 20 : 40 : 1
5) Benzen : dioxan : acid acetic = 90 : 25 : 4
6) Cloroform : acid acetic = 9 : 1
7) Benzen : acid acetic = 9 : 1
8) Toluen : acid acetic = 13 : 7
9) Benzen : acid propionic = 4 : 1
10) Benzen : cloroform : acid propionic = 2 : 2 : 1
11) Benzen : propanol-2 : acid acetic = 60 : 40 : 1
12) Acetat de etil : piridină : apă = 6 : 3 : 1
13) Pentanol-1 : etanol : sol. NH_3 25% = 10 : 9 : 1
14) Butanol-1 : etanol : sol. NH_3 25% : piridină = 4 : 1 : 3 : 2
15) Butanol-1 : acetonă : apă : sol. NH_3 25% = 5 : 5 : 1 : 2
16) Butanonă : acetonă : apă = 2 : 4 : 1
17) Propanol-1 (sau propanol-2) : acetonă : apă : acid acetic = 5 : 5 : :3 : 1
18) Propanol-1 (sau propanol-2) : sol. NH_3 25% = 1 : 1
19) Acetat de n-butil : piridină : apă = 2 : 2 : 1
20) Acetat de n-butil : piridină : apă = 6 : 9 : 5

Notă. Cu eluenții 2, 3, 4 și 20 se realizează pe *Silicagel G* cele mai bune separări de coloranți acizi care conțin grupe sulfonice în moleculă, în timp ce eluenții 7, 8, 10, 12, 13, 14 și 15 sînt indicați pentru separarea cromatografică pe *Silicagel G* a coloranților acizi care conțin grupe carboxilice în moleculă.

4.3.4. ELUENȚI PENTRU CROMATOGRAFIEREA PE HÎRTIE A COLORANȚILOR DIRECȚI

Pentru cromatografierea pe hîrtie a coloranților direcți se poate utiliza drept eluent amestecul alcool benzilic : DMF : apă = 3 : 2 : 2

Se lucrează pe *hîrtie Whatman nr. 1* în sistem ascendent. Hîrtia cromatografică este spălată în prealabil cu un amestec format din 100 ml

alcool benzilic, 100 ml DMF, 100 ml butanonă și 100 ml apă. Spălarea se face descendent, lăsînd hîrtia să absoarbă lichidul cu un capăt din cuva așezată la partea superioară într-un vas de cromatografiere descendentă; după ce a străbătut hîrtia, lichidul se scurge prin picurare pe la celălalt capăt, inferior, al acesteia. Se usucă apoi hîrtia cromatografică la 60—80° într-o etuvă și după 1 h se aplicăla start spoturile de soluție de colorant ce urmează a fi eluate.

4.3.5. ELUENȚI PENTRU CROMATOGRAFIEREA PE STRAT SUBȚIRE A COLORANȚILOR DIRECȚI

Strat	Eluent
Alumină	Etanol-apă (în diverse proporții)
Silicagel G	Propanol-1 : sol. NH_3 25% = 2 : 1
Silicagel G	Pentanol-1 : piridină : sol. NH_3 25% = 1 : 1 :1
Silicagel G	Butanol-1 : acetonă : apă : sol. NH_3 25% = 5 : 5 : 2 : 2
Silicagel G	Butanol-1 : etanol : sol. NH_3 25% : piridină : :apă = 8 : 3 : 4 : 4 : 3
Silicagel G	Butanol-1 : metanol : sol. NH_3 25% : piridină = 4 : 1 : 3 : 2
Silicagel G	Propanol-1 (sau propanol-2) : acetonă : apă : :acid acetic = 5 : 5 : 3 : 1
Silicagel G	Acetat de *n*-butil : piridină : apă = 5 : 5 : 2
Silicagel G	Butanol-1 : acetonă : apă = 5 : 5 : 3
Silicagel G	Butanol-1 : apă : sol. NH_3 25% = 2 : 1 : 1 (faza superioară)
*Silicagel G** sau *Alumină**	Acetat de *n*-butil : piridină : apă = 6 : 9 : 5
*Alumină G**	Etilenglicolmonoetileter : sol. NH_3 25% = = 4 : 1
Silicagel-Kieselgur	Butanonă : dietilamină : sol. NH_3 25% = = 5 : 1 : 1

4.3.6. ELUENȚI PENTRU CROMATOGRAFIEREA PE STRAT SUBȚIRE A COLORANȚILOR CATIONICI

Ca strat subțire se utilizează *Silicagel G*.

1) Cloroform : metanol = 9 : 1
2) Cloroform : metanol = 4 : 1
3) Benzen : metanol = 9 : 1
4) Butanol-1 : etanol : apă = 9 : 1 : 1
5) Butanol-1 : acid acetic : apă = 4 : 1 : 5
6) Butanol-1 : acid acetic : apă = 2 : 1 : 5
7) Butanonă : acid acetic : propanol-2 = 2 : 2 : 1
8) Propanol-1 : acid formic = 4 : 1

* Cu adaos de 2,5% Na_2CO_3.

9) Cloroform : acetonă : propanol-2 : sol. apoasă SO_2 5—6% = 3 : 4 : :2 : 1
10) Sol. CH_3COONa 0,75% : sol. HCl 1% : metanol = 4 : 1 : 4
11) Piridină : apă = 1 : 2
12) Cloroform : butanonă : acid acetic : acid formic = 8 : 6 : 1 : 1
13) Cloroform : propanol-1 : piridină : acid acetic : apă = 8 : 6 : 1 : 1 : 2
14) Cloroform : butanonă : acid formic = 6 : 8 : 1
15) Cloroform : propanol-2 : piridină : acid acetic : apă = 6 : 12 : 3 :1 : 1
16) Cloroform : propanol-2 : piridină : acid acetic : apă =6 : 8 : 3 : 1 : 2

Notă. Rezultatele cele mai bune se obțin cu eluenții 5, 6, 7, 8 și 14.

4.3.7. ELUENȚI PENTRU CROMATOGRAFIEREA PE HÎRTIE A COLORANȚILOR REACTIVI

1) Soluție NH_3 25% : soluție CH_3COOH 25% = 5 : 16 și saturare cu 1-bromnaftalină.

Se recomandă pentru coloranții reactivi antrachinonici și triazinici.

Hîrtia cromatografică este impregnată cu 1-bromnaftalină, aplicată sub formă de soluție 10% în cloroform și uscată la aer.

2) Butanol-1 (sau butanol-2) : acid acetic : apă = 5 : 3 : 5. Se recomandă pentru coloranții reactivi de tip *Cibacron* și *Procion H*.

3) Soluție NH_3 25% : piridină : apă = 3 : 1 : 2. Se recomandă pentru coloranții reactivi de tip *Remazol, Cibacron* și *Procion H*.

4) Butanol-1 : apă : DMF = 11 : 11 : 3

5) Alcool benzilic : DMF : apă = 3 : 2 : 2. Se recomandă pentru coloranții reactivi azoici și ftalocianinici triazinici.

6) Butanol-1 : apă : piridină = 5 : 5 : 3

7) Butanol-1

8) Soluție NH_3 25%. Se recomandă pentru coloranții reactivi azoici triazinici.

4.3.8. ELUENȚI PENTRU CROMATOGRAFIEREA PE STRAT SUBȚIRE A COLORANȚILOR REACTIVI

Ca strat subțire se utilizează *Silicagel G*.

1) Metilpropanol-1 : propanol-1 : acetat de etil : apă = 2 : 4 : 1 : 3
2) Dioxan : acetonă = 1 : 1
3) Propanol-1 : acetat de etil : apă = 6 : 1 : 3
4) Acetat de *n*-butil : piridină : apă = 2 : 2 : 1
5) Acetat de *n*-butil : acid acetic : apă = 2 : 2 : 1

4.3.9. ELUENȚI PENTRU CROMATOGRAFIEREA PE STRAT SUBȚIRE A COLORANȚILOR METALCOMPLECȘI 1 : 2, FĂRĂ GRUPE SOLUBILIZANTE (SULFONICE) ÎN MOLECULĂ

Strat	Eluent
Silicagel G (Merck)	Benzen : acid acetic = 4 : 1
Silicagel G (Merck)	Benzen : acid acetic = 7 : 3

Micropoliamidă F 1700 (Schleicher-Schüll)	Metanol : sol. NH_3 25% = 19 : 1

Notă. Pentru cromatografierea pe hîrtie a coloranților metalcomplecși 1:2, se poate utiliza drept eluent amestecul butanol-1 (sau butanol-2) : acid formic : apă = 5 : 1 : 2.

4.3.10. ELUENȚI PENTRU CROMATOGRAFIEREA PE STRAT SUBȚIRE A PIGMENȚILOR

Ca strat subțire se utilizează *Silicagel G.*

1) *n*-Hexan : benzen : piridină = 13 : 4 : 3
2) Cloroform : xilen = 3 : 1
3) Cloroform : toluen : benzen = 1 : 1 : 1
4) Cloroform : benzen : ciclohexan = 2 : 1 : 1

4.3.11. ELUENȚI PENTRU CROMATOGRAFIEREA PE HÎRTIE A COLORANȚILOR DE DISPERSIE

1) Acid acetic 80 . . . 90%*
2) Acid formic 95 . . . 100%*
3) Acid acetic : acid formic = 1 : 1*
4) Acid acetic : butanol-1 : apă = 5 : 4 : 5*
5) Acid formic : butanol-1 : apă = 1 : 5 : 2
6) Etanol : butanol-1 : soluție NH_3 25% : apă = 15 : 5 : 4 : 1
7) DMF : apă = 3 : 2
8) Cloroform : acid acetic : apă = 10 : 10 : 1
9) Ciclohexan : acid acetic : apă = 25 : 24 : 1
10) Ciclohexan : acid formic 95—98% : apă = 4 : 3 : 1
11) Cloroform : acid acetic : apă = 1 : 1 : 1
12) Ciclohexan : N, N-dimetilanilină = 3 : 1

Notă.

1) În cazul eluentului nr. 9 se lucrează pe *hîrtie Whatman nr. 1,* în sistem descendent. Amestecul de ciclohexan, acid acetic și apă se agită, apoi se lasă în repaus într-o pîlnie de separare. Stratul inferior apos se scurge pe fundul vasului de cromatografie. Se aplică spoturile de soluții de coloranți la stratul hîrtiei cromatografice, aceasta se atîrnă în vasul de cromatografiere fără însă să atingă lichidul apos de la bază și se lasă astfel circa 12 h în atmosfera creată; are loc formarea prin adsorbție pe hîrtie a unui strat de acid acetic concentrat, în echilibru cu ciclohexan. În continuare, se aduce stratul superior de lichid din pîlnia de separare în cuva așezată la partea superioară din vasul de cromatografiere, se cufundă capătul de sus al hîrtiei cromatografice în cuvă și se pornește eluarea.

2) În același mod se lucrează și cu eluentul nr. 10. La ambii eluenți (nr. 9 și 10) faza staționară este hidrofilă, iar faza mobilă este hidrofobă.

3) Cu eluentul nr. 11 se lucrează tot în sistem descendent, faza staționară fiind însă hidrofobă (inversie de faze); hîrtia cromatografică este impregnată în prealabil cu silicon. Amestecul de cloroform, acid acetic și apă se agită, apoi se lasă în repaus într-o pîlnie de separare. Stratul inferior de cloroform, care se separă, se scurge pe fundul vasului de cromatografiere, iar hîrtia pe care s-au aplicat spoturile de soluții de coloranți se menține 12 h suspendată în atmosfera creată pentru a se satura cu vapori de cloroform. Stratul superior apos din pîlnia de separare

---

* Hîrtia cromatografică este impregnată cu 1-bromnaftalină, aplicată sub forma de soluție 10% în etanol și uscată la aer (Cromatografie prin repartiție).

se aduce în cuva așezată la partea superioară a vasului de cromatografiere, pentru a servi ca eluent.

4) În cazul eluentului nr. 12 se lucrează în sistem ascendent (cromatografie prin adsorbție).

Pentru cromatografierea unor coloranți de dispersie și a unor compuși înrudiți se pot folosi și eluenții descriși în continuare. Se utilizează metoda cromatografiei în sistem descendent. Spoturile de soluții 0,1% de coloranți în acetonă se aplică pe hîrtia cromatografică la distanță de 2 cm de nivelul eluentului din cuvă. Distanța de eluare este de 25 ± 1 cm, iar temperatura de lucru 21 ± 1°.

a) Eluent butanol-1 : piridină : apă = 1 : 5 : 10 (faza mobilă polară). Eluțiile se fac pe *hîrtie W h a t m a n nr. 4* tratată în prealabil cu soluție 1% de acetat secundar de celuloză în acetonă (faza staționară nepolară).

b) Eluent etanol : apă : acid acetic = 20 : 14 : 1 (faza mobilă polară). Eluțiile se fac pe *hîrtie W h a t m a n nr. 4* tratată în prealabil cu un distilat de petrol *Shell*, cu interval de fierbere 190—275° (faza staționară nepolară).

c) Eluent eter de petrol (p.f. = 67—70°) saturat cu metanol 98% ce conține 2% apă (faza mobilă nepolară). Eluțiile se fac pe *hîrtie W h a t m a n nr. 1*, netratată. Faza staționară polară se admite că o constituie moleculele de apă asociate cu celuloza din hîrtie.

4.3.12. ELUENȚI PENTRU CROMATOGRAFIEREA PE STRAT SUBȚIRE A COLORANȚILOR DE DISPERSIE

Strat	Eluent
Acetilceluloză	Tetrahidrofuran : acetat de etil : apă = 35 : 6 : 47
Acetilceluloză	Tetrahidrofuran : apă : acid acetic 4 n = 80 : 54 : 0,05
Silicagel G	Cloroform : acetonă = 9 : 1
Silicagel G	Cloroform : metanol = 19 : 1
Silicagel G	Toluen : acid acetic = 9 : 1
Silicagel G	Benzen : etanol : sol. NH_3 25% = 425 : 75 : 9
Silicagel G	Benzen : acetonă = 4 : 1
Silicagel G	Piridină : pentanol-1 : sol. NH_3 25% = 5 : 5 : 1

Separări de diaminoantrachinone (1,2 ; 1,4 ; 1,5 ; 1,8 ; 1,7 ; 1,6 ; 2,6) se pot face prin cromatografiere pe strat subțire de *alumină* (activitate treapta III, preparată după *B r o c k m a n n*), utilizînd drept eluent amestec de ciclohexan : eter = 1 : 1.

Separare de 1-aminoantrachinonă, 1, 2-diaminoantrachinonă și 1, 4-diaminoantrachinonă se poate face prin cromatografiere pe strat subțire de *Silicagel G*, utilizînd drept eluent amestec de cloroform : acetonă = 90 : 10.

4.3.13. CROMATOGRAFIEREA PE HÎRTIE A COLORANȚILOR DE CADĂ

Datorită insolubilității sau foartei slabe solubilități a coloranților de cadă în diverși solvenți, aceștia nu pot fi cromatografiați ca atare, ci doar sub forma sărurilor alcaline ale leucoderivaților lor, care sînt solubile în apă. Acestea din urmă însă se oxidează ușor la aer și în timpul eluării pe hîrtie pot să refacă colorantul inițial, care nu mai migrează. Cu toate acestea, se

pot obține rezultate satisfăcătoare dacă se utilizează eluenți speciali, în amestec cu agent reducător în exces și se lucrează la temperaturi mai ridicate, în prezență de cît mai puțin aer sau în prezență de gaz inert. În continuare, se descrie o variantă de lucru.

Eluentul reducător are următoarea compoziție: 32 ml apă distilată, 48 ml soluție apoasă 1% de ulei de ricin sulfonat (tehnic), 4 ml soluție NaOH 35% p.a., 4 g ditionit de sodiu tehnic (circa 80%) și 16 ml piridină p.a. Prepararea soluției de eluent se face amestecînd substanțele în ordinea arătată.

Cromatografierea se efectuează în eprubete, după cum se va arăta mai departe, fiind nevoie de 10 ml eluent pentru o cromatogramă de 13 cm lungime. Pentru fiecare determinare se utilizează eluent proaspăt preparat. Coloranții se depun la startul hîrtiilor cromatografice ca soluții 1% ale sărurilor de sodiu ale leucoderivaților lor, soluții care se prepară după prescripții comerciale specifice pentru fiecare colorant în parte.

Dispozitivul de cromatografiere. Se lucrează în eprubete cu un diametru interior de 1,8 cm și o lungime de 20 cm. Eprubetele se așează vertical, în număr de 4—8 bucăți, în baia unui termostat de circa 3 l, fiecare eprubetă fiind înfiptă pentru stabilizare în poziție verticală, cu partea inferioară într-un suport de cauciuc (un dop mare de cauciuc cu o perforație corespunzătoare diametrului eprubetei). Se umple baia termostatului cu apă pînă aproape de capătul superior al eprubetelor și se menține la 80°; în acest fel nu este posibilă condensarea pe pereții eprubetelor a vaporilor degajați de eluent.

Se utilizează fîșii de hîrtie cromatografică[1] de circa 1 cm lățime și 16 cm lungime, care sînt agățate la partea superioară de niște cîrlige metalice, fixate la rîndul lor de dopurile de cauciuc care etanșează în partea superioară eprubetele și sînt menținute întinse, în poziție verticală, de mici greutăți de sticlă, ce au cîte un mic cîrlig înfipt la baza fîșiei de hîrtie.

Modul de lucru. Se depune cu o mică micropipetă soluție 1% de sare de sodiu a leucoderivatului colorantului de cadă la startul fîșiei de hîrtie cromatografică și, fără a o usca, aceasta se introduce repede în eprubetă, în care s-au introdus în prealabil circa 10 ml eluent, apoi se astupă cu dopul de cauciuc. Cu toate că are loc o oarecare oxidare a unei părți din leucoderivat de către oxigenul din aerul din eprubetă, micile cantități de colorant rezultate prin oxidare sînt repede reduse de către eluentul reducător la leucoderivat și deplasarea acestuia prin eluare se desfășoară rapid. După aproximativ 2 h frontul eluentului înaintează cu 13 cm. După separarea completă, cromatograma se expune la aer în scopul oxidării leucoderivatului eluat, pentru transformare în colorantul de cadă inițial, insolubil și apoi se spală cu apă pentru îndepărtarea excesului de eluent.

---

[1] Cele mai bune rezultate se obțin utilizînd *hîrtie cromatografică Whatman nr. 1* sau *Schleicher-Schüll 589*.

BIBLIOGRAFIE

1. Albert, F., Bărbulescu, N., Hölszky, C., Greff, C., *Analiza chimică organică*, Ed. II-a, București, Ed. tehnică, 1970.
2. Cădariu, I., *Chimie fizică*, Vol. I, București, Ed. tehnică, 1967.
3. Clayton, E., *Identification of Dyes on Textile Fibres*, 2nd ed., Society of Dyers and Colourists, Bradford Yorkshire, 1963.
4. Charlot, G., Bézier, D., *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*, Paris, Masson et Cie Editeurs, 1945.
5. Fierz-David, H., E., *Künstliche Organische Farbstoffe*, Berlin, Iulius Springer, 1926.
6. Fierz-David, H., E., Blangey, L., *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*, Ed. VII, Wien, Springer Verlag, 1947.
7. Green, A., G., *The Analysis of Dyestuffs*, 3rd ed., London, Griffin, 1920 (Reprinted with „Key to Trade Designations", 1949).
8. Hendrickson, J., B., Cram, D., J., Hammond, G. S., *Chimie Organică* (traducere în limba română), Ed. III-a, București, Ed. științifică și enciclopedică, 1976.
9. Jander, G., Jahr, K., F., *Massanalyse* (Sammlung Göschen), Berlin, Walter de Gruyter § Co, 1940.
10. Lastovski, R., P., Vainstein, Iu., I., *Analiza tehnică în industria produșilor intermediari și a coloranților*, Ed. III, Moscova, 1958.
11. Leatîkov, L., *Metode fizico-chimice de analiză* (Traducere din limba rusă), București, Ed. didactică și pedagogică, 1963.
12. Venkataraman, K., *The analytical Chemistry of Synthetic Dyes* (Traducere în limba rusă), Leningrad, „Himiia", 1979.
13. Venkataraman, K., *The Chemistry of Synthetic Dyes*, vol. 1 și 2, New York, Academic Press Inc. Publishers, 1952.
14. * * * FIAT Final Reports nr. 1313 I.

Compoziții de straturi adsorbante și eluenți pentru cromatografierea pe strat subțire a diverselor tipuri de coloranți

Tipul de coloranți	Stratul	Eluentul și proporția între componente (în volume)
Acizi	Silicagel	n-C_4H_9OH: EtOH (sau MeOH): Sol. NH_3 25%: Py[1] = 4: 1: 3: 2
Azoici acizi	Silicagel sau alumină alcalinizată	n-C_4H_9OH: EtOH: Apă = 2: 1:1
Triarilmetanici acizi	Silicagel	n-C_4H_9OH: Apă: CH_3COOH = 4: 5: 1
Xantenici acizi	Silicagel	Benzen: Dioxan: CH_3COOH = 90: 25: 4
Antrachinonici acizi	Silicagel sau pudră de celuloză	Acetat de n-butil: Py: Apă= 2: 2: 1
Acizi cromatabili	Silicagel	$CHCl_3$: CH_3COOH = 9: 1
Monoazoici acizi și trifenilmetanici acizi	Alumină cu liant amidon	Acetat de i-propil: Py: Apă = 3: 4: 2
Acizi și direcți	Silicagel G	n-Butanol: Acetonă: Apă: Sol. $NH_3$25% = = 5: 5: 1: 2
Substantivi care vopsesc și lîna	*Alusil* (Silicagel: Alumină = 1: 1) alcalinizat, alumină alcalinizată sau silicagel alcalinizat	Acetat de butil: Py: Apă = 6: 9: 5 (Se utilizează proaspăt)
Direcți	Alumină alcalinizată cu sol. Na_2CO_3 2,5%	a) n-C_4H_9OH: EtOH: Apă = 2: 1: 1 b) Eter monoetilic al dietilenglicolului: Sol. NH_3 2% = 4: 1
Direcți	Silicagel	a) n-C_4H_9OH: EtOH (sau MeOH): Sol. NH_3 25%: Py: Apă = 8: 3: 4: 4: 3 b) n-C_3H_7OH: Sol.NH_3 25% = 2: 1 c) Py: Alcool amilic: Sol. NH_3 25% = 1: 1: 1
Bazici trifenilmetanici (*Verde Malachit, Violet de Metil* etc)	Silicagel	a) n-C_4H_9OH: EtOH: Apă = 9: 1: 1 b) n-C_4H_9OH: EtOH: Apă + 1% CH_3COOH = 9: 1: 1
Reactivi (tip *Procion*)	Silicagel	n-C_4H_9OH: n-C_3H_7OH: $CH_3COOC_2H_5$: Apă = = 2: 4: 1: 3

[1] Py=Piridină

ANEXA I continuare

Tipul de coloranți	Stratul	Eluentul și proporția între componente (în volume)
Reactivi (tip *Cibacron*)	Silicagel	Dioxan: Acetonă = 1: 1
Reactivi (tip *Drimaren, Reacton, Remazol, Levafix, Primazin*)	Silicagel	n-C_3H_7OH: $CH_3COOC_2H_5$: Apă = 6: 1: 3
Alimentari	Silicagel sau alumină alcalinizată	a) Sol. CH_3COONa 2,5%: Sol. NH_3 25% = = 4: 1 b) n-C_3H_7OH: $CH_3COOC_2H_5$: Apă = 6: 1: 3
Alimentari	Silicagel	a) EtOH: Sol. NH_3 25% = 9: 1 b) Ester acetilacetic: MeOH: Sol. NH_3 25% = = : 2: 1 c) Esteracetilacetic: Py: Sol. NH_3 25% = = 5: 2: 1 d) Alcool amilic: EtOH: Sol. NH_3 25% = = 10: 2: 1 e) $CH_3COOC_2H_5$: Py: Apă = 7: 3: 1
Alimentari	$CaCO_3$	n-C_4H_9OH: EtOH: Apă = 2: 1: 1
Alimentari	Celuloză cu sau fără $CaCO_3$	a) Sol. citrat de sodiu 2,5%: Sol. NH_3 25% = = 4: 1 b) n-C_3H_7OH: $CH_3COOC_2H_5$: Apă = 6: 1: 3 c) t-C_4H_9OH: CH_3CH_2COOH: Apă + 0,4% KCl = 25: 6: 19
Solubili în solvenți	Alumină cu amidon sau cu silicagel	C_6H_6: CCl_4 = 1: 1
Solubili în solvenți	Alumină cu amidon	CCl_4
Solubili în solvenți	Silicagel	a) Benzen b) Acetonă c) Benzen: Acetonă = 1: 1 d) $CHCl_3$: MeOH = 9: 1 e) Dioxan f) Hexan: $CH_3COOC_2H_5$ = 9: 1 g) Eter de petrol: Eter etilic: $CH_3COOC_2H_5$ sau Sol. NH_3 25% = 70: 30: 1
Solubili în solvenți	Alumină	Hexan: $CH_3COOC_2H_5$ = 49: 1
Solubili în solvenți	Kieselgur	Ciclohexan
Indicatori	*Alusil*	$CH_3COOC_2H_5$: MeOH: Sol. NH_3 5 n = 6: 4: 1
Cerneluri și coloranți de baiț	Celuloză MN	n-C_4H_9OH: CH_3COOH: Apă = 5: 1: 4
Coloranți naturali și pigmenți	Silicagel	$CHCl_3$
Flavone	Silicagel	Sol. CH_3COONa 0,3 n
Sudan III și IV	Alumină alcalinizată	C_6H_6: $CHCl_3$ = 1: 1
Vezuvină	Silicagel	$CHCl_3$(sau C_6H_6): MeOH = 9: 1

UNIV. „AL. I. CUZA" BIBL. DE FIZICĂ

În aceeași serie au apărut:

D. Ceaușescu	— *Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică*
P. G. Jeffery	— *Metode chimice de analiză a rocilor (traducere din limba engleză)*
Elena Jercan	— *Metode de separare în analiza chimică* — *Electroforeza*
Simona Bădulescu ș. a.	— *Spectroscopia în infraroșu a polimerilor și auxiliarilor*

Lei 24,50